

# **Sauerstoffleerstellen-Ordnung in $\text{CeO}_y$**

---

## **Neutronenstreuuntersuchungen an Einkristallen**

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

**Eberhard Kümmerle**

aus Ludwigsburg

Referent: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. G. Heger

Korreferenten: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. G. Eckold,  
Univ.-Prof. Dr. rer.nat. T. Springer

Tag der mündlichen Prüfung: 15. September 1998

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Ungekürzt veröffentlicht in der Reihe der Berichte des Forschungszentrums Jülich,  
Jül-3576 (September 1998)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1 Einführung in das Phasensystem von Ce–O, der bisherige Kenntnisstand . . .	6
1.2 Diffraktionsuntersuchungen zur Bestimmung von Kristallstrukturen . . . . .	9
<b>2 Präparation und Charakterisierung der Proben</b>	<b>11</b>
2.1 Reduktion der Proben . . . . .	12
2.2 Bestimmung des erreichten Sauerstoffgehalts . . . . .	13
<b>3 Strukturuntersuchungen an den Einkristall-Neutronendiffraktometern SV28</b>	<b>17</b>
3.1 Vorgehensweise bei den Strukturuntersuchungen . . . . .	18
3.1.1 Bestimmung des Überstrukturgitters . . . . .	19
3.1.2 Hinweise zu den Strukturverfeinerungen in den folgenden Abschnitten .	21
3.2 Die Ergebnisse der Suche nach Überstrukturen . . . . .	22
3.3 Die kubische Überstruktur bei CeO <sub>1.68</sub> und CeO <sub>1.66</sub> . . . . .	23
3.4 Die rhomboedrische Überstruktur bei CeO <sub>1.698</sub> und CeO <sub>1.735</sub> . . . . .	31
3.4.1 Die Struktur von Ce <sub>7</sub> O <sub>12</sub> bei hohen Temperaturen . . . . .	43
3.4.2 Die Struktur von CeO <sub>1.698</sub> oberhalb des Phasenübergangs . . . . .	47
3.5 Die trikline Überstruktur bei CeO <sub>1.832</sub> und CeO <sub>1.817</sub> . . . . .	49
3.6 Vergleich der Leerstellenanordnung in den drei verschiedenen Überstrukturen .	60
<b>4 Messungen der diffusen Neutronenstreuung am DNS</b>	<b>65</b>
4.1 Messungen an der Probe CeO <sub>1.800</sub> . . . . .	66
4.1.1 Messungen bei Raumtemperatur . . . . .	68
4.1.2 Veränderung des Streubildes bei Temperaturerhöhung . . . . .	72
4.1.3 Diffuse Streuung bei hoher Temperatur . . . . .	75
4.2 Messungen an der Probe CeO <sub>1.765</sub> . . . . .	78
4.2.1 Messungen bei Raumtemperatur und bei 850 K . . . . .	78
4.2.2 Diffuse Streuung bei hoher Temperatur . . . . .	82
4.3 Auswertung der Messungen . . . . .	84
4.3.1 Mathematische Beschreibung der Streuung an Kristallen mit Defekten .	84

4.3.1.1 Elastische und inelastische Streuung . . . . .	87
4.3.1.2 Thermische Bewegung der Atome . . . . .	88
4.3.2 Auswertungsversuche mittels Anpassung von Korrelationsparametern . .	89
4.3.3 Interpretation mit Hilfe der Reversen Monte Carlo Methode . . . . .	90
4.3.3.1 RMC-Anpassungen an die Daten der Probe $\text{CeO}_{1.800}$ mit dem 8×8×8-Modell . . . . .	96
4.3.3.2 RMC-Anpassungen an die Daten der Probe $\text{CeO}_{1.765}$ mit dem 8×8×8-Modell . . . . .	105
4.3.3.3 RMC-Anpassungen mit dem 20×20×20-Modell . . . . .	109
4.3.3.4 Quantitative Bewertung der Qualität der Modellanpassungen . .	116
4.3.3.5 Korrelationen zwischen den Leerstellen . . . . .	117
4.3.3.6 Abschließende Betrachtungen . . . . .	121
<b>5 Messungen am Dreiachsenspektrometer UNIDAS</b>	<b>123</b>
5.1 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.800}$ . . . . .	124
5.1.1 Genaue Positionsbestimmung der Überstruktureflexe . . . . .	124
5.1.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Überstruktureflexe . .	124
5.1.3 Temperaturabhängigkeit der Hauptstruktureflexprofile . . . . .	130
5.2 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.765}$ . . . . .	137
5.2.1 Inelastische Messungen . . . . .	148
<b>6 Das Phasendiagramm von Ce–O</b>	<b>149</b>
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>A Ergänzende Tabellen</b>	<b>157</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>



# 1 Einleitung

Keramische Materialien, die bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit als Festkörperelektrolyte verwendet werden können, sind von großem Interesse für die Entwicklung von Brennstoffzellen und Sauerstoffsensoren und stehen seit mehr als dreißig Jahren im Mittelpunkt zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsprojekte.

Während bisher aufgrund seiner relativ geringen elektronischen Leitfähigkeit im wesentlichen Yttria-stabilisiertes Zirkonia (YSZ) für die Verwendung in Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) favorisiert wurde, wuchs in den letzten Jahren das Interesse an Elektrolyten auf der Basis von Ceria, die eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit aufweisen [Mar92, Ull94, Mog94]. Die elektronische Leitfähigkeit von Ceria-basierten Elektrolyten ist zwar erheblich höher als die von YSZ, weshalb sie als gemischt ionisch-elektronische Leiter (MIEC) bezeichnet werden, es konnte aber gezeigt werden, daß es möglich ist, einen n,i,p-Übergang mittels eines Gradienten der Sauerstoffkonzentration zu erzeugen, wobei in der i-Zone die elektronischen Ladungsträger so stark verarmt sind, daß die elektronische Leitfähigkeit dort weitgehend blockiert wird [Rie92]. Während diese Zone, in der folglich die ionische Leitfähigkeit (i) massiv dominiert, als Elektrolyt dient, stellen die n- und p-Bereiche, in denen Elektronen- bzw. Löcherleitung vorherrscht, die Elektroden dar. Man erhält so eine ‘monolithische’ SOFC, bei der keine Probleme durch Festkörperreaktionen zwischen verschiedenen Materialien für Elektroden und Elektrolyt auftreten können. Die hohe ionische Leitfähigkeit bereits bei moderaten Temperaturen soll eine Reduktion der Betriebstemperatur von ca. 1000°C bei YSZ auf ca. 600°C bis 800°C bei Ceria-basierten Elektrolyten erlauben.

Für das Verständnis der ionischen Leitfähigkeit ist die Kenntnis der Defektstruktur in Ceria in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration von großer Bedeutung. Sauerstoffleerstellen können sowohl durch Dotierung, z.B. mit CaO, SrO oder  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , als auch durch Reduktion von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{CeO}_y$  mit  $y < 2$ , also von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$ , erzeugt werden, wobei die Reduktion beim Einsatz von Ceria in Brennstoffzellen bei den dort herrschenden Temperaturen im Bereich der Anode (niedriger Sauerstoffpartialdruck) zwangsläufig auftritt.

Desweiteren ist die Kenntnis der Kristallstrukturen, die bei reduzierten Phasen  $\text{CeO}_y$  auftreten, für das Verständnis der Materialschädigung von großem Interesse, da Gitterverzerrungen zu mechanischen Spannungen und somit zu Materialversprödung führen.

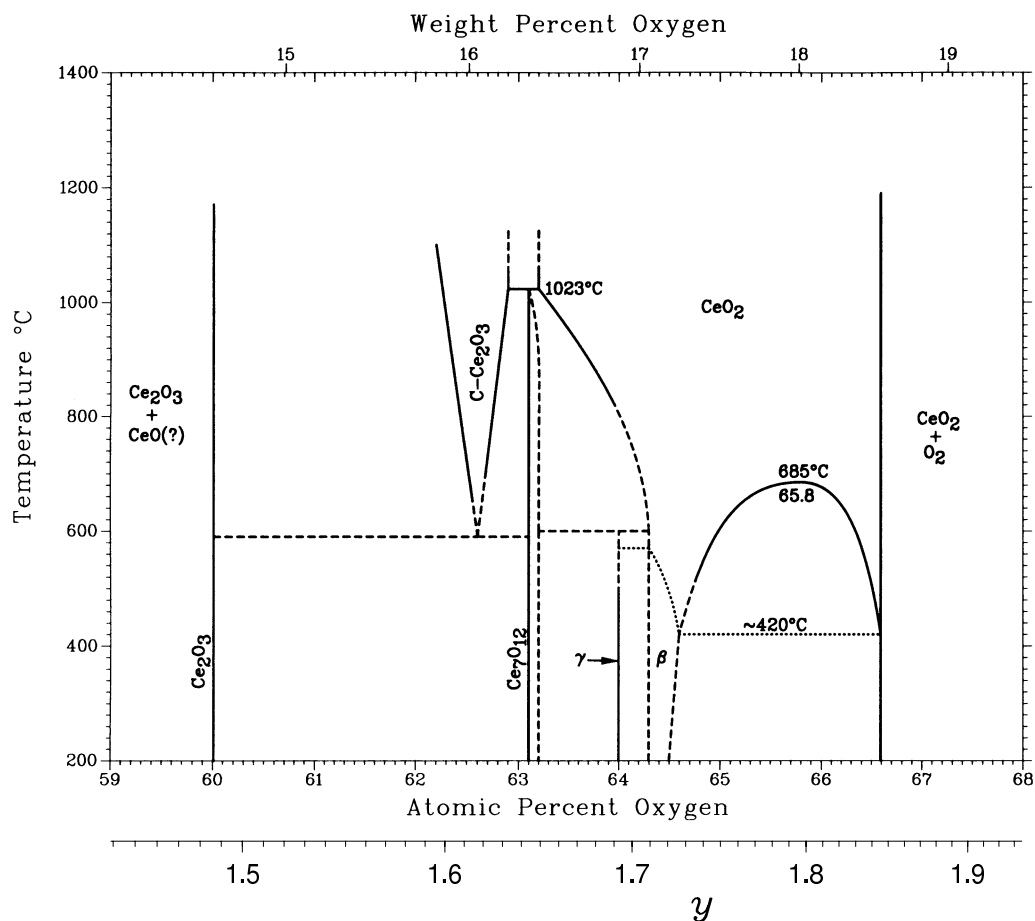
Wie im folgenden Abschnitt deutlich wird, lagen bisher nur sehr wenige Informationen über die Strukturen, die im Ce–O-Phasensystem im Bereich zwischen  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  auftreten, vor. Ebenso war über die Nahordnung der Sauerstoffleerstellen in der Hochtemperaturphase von  $\text{CeO}_y$  bislang nichts bekannt. Dieser Mangel an Grundlagenwissen stellte die Motivation für die hier beschriebenen Untersuchungen der Nah- und Fernordnung von

Sauerstoffleerstellen in  $\text{CeO}_y$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt  $y$  und von der Temperatur dar.

## 1.1 Einführung in das Phasensystem von Ce–O, der bisherige Kenntnisstand

Abbildung 1.1 zeigt das zuletzt von ASM International publizierte Phasendiagramm des Systems Ce–O [BAP90], außerdem sind die dort angegebenen Phasen in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Demgemäß treten in dem Zusammensetzungsbereich von  $\text{CeO}_y$  mit  $1.5 < y < 2$ , der auch für die technische Anwendung von Ceria interessant ist, bei Raumtemperatur drei verschiedene Phasen,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ,  $\gamma$  und  $\beta$  sowie bei hohen Temperaturen die Phasen “C- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ” und  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  (diese Phase ist nur in der Tabelle und nicht in der graphischen Darstellung zu finden) auf.

$\text{CeO}_2$  weist die als Fluoritstruktur bezeichnete kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur von  $\text{CaF}_2$  auf, bei der nur die speziellen Atomlagen  $4a$  und  $8c$  der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$



**Abbildung 1.1:** Das Phasendiagramm von Ce–O, wie es zuletzt von ASM International publiziert wurde [BAP90].

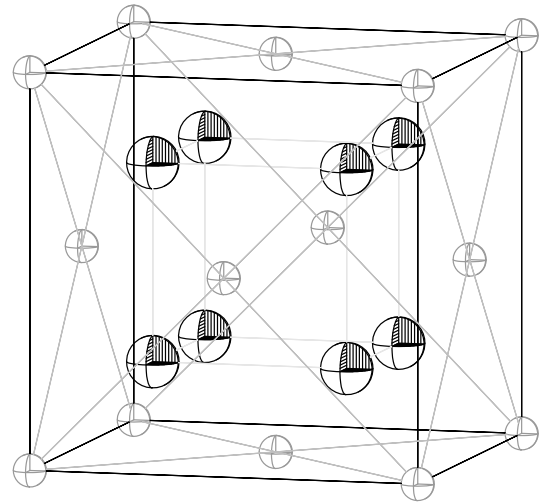
**Tabelle 1.1:** Strukturdaten der Ce–O-Phasen laut ASM International [BAP90].

Phase	$y$	Temp. [°C]	Raumgruppe	Strukturtyp
( $\alpha$ Ce)	$\sim 0.00$	$< 20$	$Fm\bar{3}m$	Cu
( $\beta$ Ce)	$\sim 0.00$	$< 61$	$P6_3/mmc$	$\alpha$ La
( $\gamma$ Ce)	$\sim 0.00$	$61 - 726$	$Fm\bar{3}m$	Cu
( $\delta$ Ce)	$\sim 0.00$	$726 - 798$	$Im\bar{3}m$	W
CeO	$\sim 1.00$		$Fm\bar{3}m$	NaCl
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sim 1.50$		$P\bar{3}m1$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
“C–Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ”	$1.65 - 1.69$	$> \sim 590$	$Ia\bar{3}$	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	$1.71 - 1.72$		$R\bar{3}$	Ce <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
$\gamma$	$\sim 1.78$			
$\beta$	$\sim 1.80 - 1.82$			
Ce <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	$\sim 1.83$	$790 - 850$	$P2_1/n$	
CeO <sub>2</sub>	$\sim 2.00$		$Fm\bar{3}m$	CaF <sub>2</sub>
CeO <sub>2</sub>	$\sim 2.00$	$\sim 1340$	hexagonal	

besetzt sind,  $4a$  mit Cer- und  $8c$  mit Sauerstoffatomen (siehe Abbildung 1.2). Hierbei ist jedes Cer-Atom von acht Sauerstoffatomen kubisch und jedes Sauerstoffatom von vier Cer-Atomen tetraedrisch koordiniert.

Wird CeO<sub>2</sub> reduziert zu CeO <sub>$y$</sub>  mit  $y < 2$ , so bleibt bis zu einem Sauerstoffgehalt von  $y \approx 1.65$  diese Fluoritstruktur als Grundgerüst (im folgenden als Hauptstruktur bezeichnet) erhalten [Bev55]. Auf der Grundlage von Diffusionsuntersuchungen [Ste71], dem Vergleich der makroskopischen Längenänderung mit der Änderung des Gitterparameters bei der Reduktion [Ban72] sowie von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten [Tul79] kann es als gesichert angesehen werden, daß bei der Reduktion Sauerstoffleerstellen erzeugt werden und nicht etwa Cer-Atome auf interstitielle

**Abbildung 1.2:** Die Struktur von CeO<sub>2</sub> (Fluoritstruktur). Auf den Ecken und in den Flächenmitten der kubischen Einheitszelle befinden sich Cer-Atome (Atomlage  $4a$ ), die Sauerstoffatome liegen auf einem kubisch primitiven Untergitter mit der halben Gitterkonstante (Atomlage  $8c$ ). Die Ionenradien von Ce<sup>4+</sup> und O<sup>2-</sup> sind um einen Faktor sechs verkleinert dargestellt.



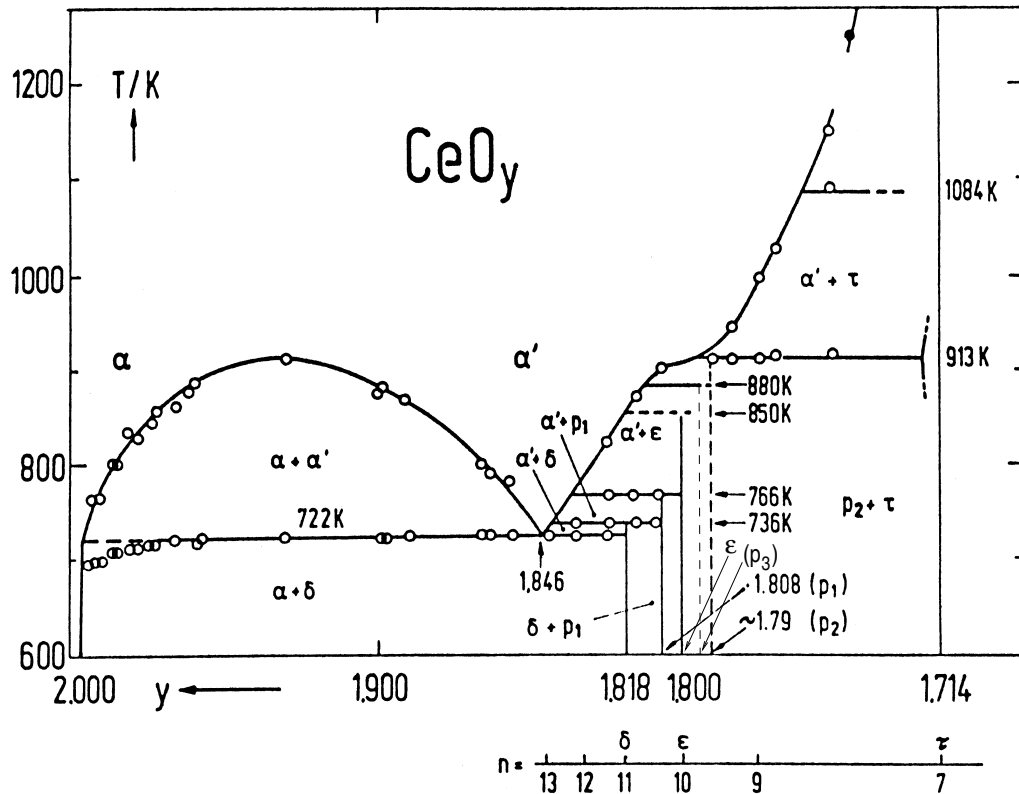
Plätze wandern. (Verschiedene Untersuchungen zeigten, daß die bei der Reduktion erzeugten überschüssigen Elektronen nicht über mehrere der Sauerstoffleerstelle benachbarte Cer-Ionen oder gar im Leitungsband über den ganzen Kristall delokalisiert sind, sondern in Form von  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen vollständig lokalisiert vorliegen [Con95].)

Ordnen sich die Sauerstoffleerstellen in periodischer Weise auf dem Sauerstoffuntergitter der Fluoritstruktur an, so entsteht eine Überstruktur, d.h. das Volumen der zur Beschreibung der Struktur erforderlichen primitiven Einheitszelle vergrößert sich um einen ganzzahligen Faktor. Die Punktsymmetrie dieser Überstruktur muß nicht identisch mit der Punktsymmetrie der Fluoritstruktur sein, die Menge der Überstruktur-Punktsymmetrioperationen kann eine beliebige Untergruppe aus der Gruppe der Hauptstruktur-Punktsymmetrioperationen sein. Eine Überstruktur weist also gegenüber der zugehörigen Hauptstruktur nicht nur eine veränderte Translationssymmetrie auf, sie kann außerdem einer anderen Kristallklasse angehören. So weist die einzige bisher genauer untersuchte Überstruktur-Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  die rhomboedrische Symmetrie  $R\bar{3}$  auf [Ray75a], bei der nur eine der vier dreizähligen Drehachsen, die in den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen der Fluoritstruktur verlaufen, erhalten bleibt, alle anderen Punktsymmetrioperationen außer der Inversion sind verloren gegangen. Eine solche Symmetrierniedrigung hat Verzerrungen der kubischen Hauptstruktur zur Folge. Im Falle von einkristallinen Proben ist mit der Bildung von Zwillings- (oder Mehrlings-)domänen zu rechnen.

Bisher konnte bei  $\text{CeO}_y$  im Bereich  $1.5 < y < 2$  nur die Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zweifelsfrei identifiziert und ihre Struktur näher untersucht werden [Ray75a]. Die übrigen in Abbildung 1.1 und in Tabelle 1.1 angegebenen Phasen basieren zu einem großen Teil auf den Untersuchungen des Sauerstoff-Dissoziationsdrucks von  $\text{CeO}_y$  in Abhängigkeit von  $y$  und der Temperatur von Bevan und Kordis [Bev64] sowie auf weiteren thermodynamischen und diffraktometrischen Untersuchungen (siehe die Zitate in [BAP90]), deren Ergebnisse zum Teil widersprüchlich sind. Besonders erwähnenswert sind die Untersuchungen von Ray et al. mittels Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulverproben [Ray75b], bei denen anhand der Reflexlagen drei Überstruktur-Phasen beobachtet wurden, deren Zusammensetzungen mit  $\text{Ce}_9\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{O}_{18}$  und  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  angegeben wurden. Bei  $\text{Ce}_9\text{O}_{16}$  und  $\text{Ce}_{10}\text{O}_{18}$  konnte keine zu den Reflexmustern passende Zelle gefunden werden, bei  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  wurde eine triklinische Zelle vermutet (diese Phase wird im Phasendiagramm von ASM International nicht zitiert).

Im Jahre 1983 veröffentlichte H.-M. Ricken in seiner Dissertation [Rik83, Rik84] umfangreiche kalorimetrische Untersuchungen des Phasensystems Ce–O, die von S. Haftka [Haf87] fortgeführt und dabei im wesentlichen bestätigt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die bislang von ASM International nicht aufgenommen wurden, sind in dem Phasendiagramm in Abbildung 1.3 dargestellt. Im Bereich  $1.77 < y < 1.85$  sind qualitative Unterschiede zu dem in Abbildung 1.1 gezeigten Phasendiagramm vorhanden, insbesondere fand Ricken ebenfalls die von Ray et al. vermutete Phase  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ .

Dieser Überblick macht deutlich, daß das Phasendiagramm von Ce–O keineswegs vollständig bekannt ist und bisher nur sehr wenige Informationen zu den kristallographischen Eigenschaften der Phasen  $\text{CeO}_y$  im Bereich  $1.5 < y < 2$  vorliegen, obgleich diese nicht nur für die technischen Anwendungen von Ceria von Interesse sind, sondern auch im Kontext der grundlegenden Untersuchung von Lanthanid-Oxiden wie  $\text{PrO}_y$  und  $\text{TbO}_y$ , die ähnliche Überstruktur-Phasen in diesem Zusammensetzungsbereich aufweisen [HRE94].



**Abbildung 1.3:** Das Phasendiagramm von Ce–O nach kalorimetrischen Untersuchungen von Ricken [Rik83, Rik84]. (Die Phase  $p_3$  wurde im Sinne der Abbildung 6.18 in [Rik83] ergänzt.)

## 1.2 Diffraktionsuntersuchungen zur Bestimmung von Kristallstrukturen

Die Diffraktionsuntersuchung mittels Röntgen- oder Neutronenstrahlung ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen, eine allgemeine Einführung gibt z.B. W. Massa [Mas94]. Diffraktionsexperimente liefern im Falle der Verwendung von Röntgenstrahlung das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der räumlichen Elektronendichtevertellung, im Falle von Neutronenstrahlung das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der räumlichen Verteilung der Atomkerne in der Probe (gewichtet mit der jeweiligen Streulänge; magnetische Streuung sei hier vernachlässigt). Ist die Probe von kristalliner Struktur, d.h. die Atome sind periodisch angeordnet, so findet man Beugungsintensität nur bei diskreten Punkten (Reflexen) im reziproken Raum, deren Positionen sich bezüglich der reziproken Basisvektoren des Kristalls mit ganzzahligen Indices  $hkl$  angeben lassen. Die Information über die (mittleren) Atompositionen ist in den Intensitäten dieser Reflexe enthalten.

Das Vorhandensein einer Überstruktur ist bei Diffraktionsexperimenten daran zu erkennen, daß auf Positionen, die bezüglich der Hauptstruktur mit  $\frac{h}{n} \frac{k}{n} \frac{l}{n}$  mit  $h, k, l, n \in \mathbb{Z}$  und  $(\frac{h}{n}, \frac{k}{n}, \frac{l}{n}) \notin \mathbb{Z}^3$  zu indizieren sind, Reflexe auftreten. Die Symmetrieeigenschaften dieser

Überstrukturreflexe hängen von der (reduzierten) Punktsymmetrie der Überstruktur ab. Außerdem ist bei einer hinreichend starken Gitterverzerrung eine Aufspaltung (bzw. im Falle von Einkristalluntersuchungen eventuell auch nur eine geringe Positionsverschiebung) der Hauptstrukturreflexe zu beobachten. Eine Gitterverzerrung führt natürlich auch dazu, daß die Überstrukturreflexe nicht exakt auf den oben angegebenen Positionen liegen.

Da im Falle von  $\text{CeO}_y$  die fundamentale Charakteristik der Überstrukturen durch die Anordnung der Sauerstoffatome bzw. -leerstellen gegeben ist, muß zu ihrer Untersuchung eine Methode gewählt werden, mittels der die Positionen der Sauerstoffatome sehr gut bestimmbar sind. Röntgenbeugung ist hier offensichtlich ungünstig, da die Streuamplitude von Atomen proportional zur Anzahl ihrer Elektronen ist. Da Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$  nur 10 Elektronen, Cer-ionen  $\text{Ce}^{4+}$  aber 54 Elektronen besitzen, ist der Einfluß eines  $\text{Ce}^{4+}$ -Ions auf die Reflexintensitäten (diese sind proportional zu den Quadraten der Streuamplituden) bei der Röntgenstreuung 29 mal so groß wie der eines  $\text{O}^{2-}$ -Ions. Folglich können die Sauerstoffpositionen nur mit entsprechend geringer Genauigkeit ermittelt werden. Völlig anders ist die Situation bei der Neutronenbeugung, hier weisen Sauerstoff- und Cer-Atome sehr ähnliche Streuamplituden (kohärente Streulängen  $b_c(\text{O}) = 5.8034 \text{ fm}$  und  $b_c(\text{Ce}) = 4.842 \text{ fm}$  [Sea92], es handelt sich hierbei um experimentell bestimmte Daten) auf und können dementsprechend vergleichbar gut lokalisiert werden.

## 2 Präparation und Charakterisierung der Proben

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Untersuchungen stand ein  $\text{CeO}_2$ -Einkristall mit einem Volumen von ca.  $2\text{ cm}^3$  zur Verfügung. Dieser war am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolf Aßmus mittels des Scull-Schmelzverfahrens aus  $\text{CeO}_2$  der Reinheit 99.9% hergestellt worden.

Die Farbe des Kristalls war blaßrosa. Eine Probe wurde unter Sauerstoffeinwirkung bei ca. 600 K geglüht. Da sich hierbei die Farbe nicht änderte ( $\text{CeO}_2$  ist normalerweise weiß bis blaßgelb gefärbt), ist anzunehmen, daß die Färbung nicht auf ein Sauerstoffdefizit, sondern auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Eine Spurenanalyse mittels SSMS (Spark Source Mass Spectrometry) und ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), die in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt wurde, ergab einen Aluminiumgehalt von 2.5 Gew.-%, einen Siliziumgehalt von 1.4‰ und einen Kalziumgehalt von 0.9‰, sowie weitere Verunreinigungen, insbesondere durch Yttrium (0.2‰), Magnesium (0.07‰), Neodym (0.07‰), Lanthan (0.05‰), Barium (0.03‰), Natrium, Eisen, Zirkon, Dysprosium, Bor (jeweils 0.02‰), Praseodym, Strontium, Ytterbium, Samarium und Gadolinium (jeweils 0.01‰). Diese quantitativen Angaben sind möglicherweise nicht repräsentativ für das gesamte Kristallvolumen, da die analysierte Probe von der Oberfläche des Einkristalls stammte, an der sich die Verunreinigungen bei der Kristallzucht eventuell konzentriert hatten.

Von dem Kristall wurden mittels einer Diamant-Drahtsäge Stücke in einer für die Neutronenbeugungsuntersuchungen geeigneten Größe (ca.  $50\text{ mm}^3$ ) abgeschnitten. Der verbleibende Kristall (ca.  $1\text{ cm}^3$ ) wurde für die Messungen der diffusen Neutronenstreuung und für die Untersuchungen am Neutronen-Dreiachsenspektrometer verwendet.

Untersuchungen mittels Neutronenstreuung ergaben eine Mosaikbreite des Kristalls von ca.  $1^\circ$ , sowohl für kleinere Kristallteile als auch für den großen Kristall. Diese änderte sich durch die Reduktion der Proben nicht signifikant. Außerdem enthielt der Kristall eine Vielzahl kleiner Bereiche, die eine gänzlich andere Orientierung aufwiesen als das Hauptvolumen und die sich bei den Diffraktionsuntersuchungen durch schwache Reflexe bemerkbar machten, deren Beugungswinkel mit denen der Hauptstruktureflexe übereinstimmten (siehe z.B. Abbildung 4.1).

Die Strukturuntersuchung an einem nicht reduzierten  $\text{CeO}_2$ -Kristall mittels Neutronenbeugung am Einkristall-Diffraktometer SV28-1 (siehe Abschnitt 3) ergab für die Besetzung der Sauerstoffposition  $101 \pm 1\%$  und für die mittleren Auslenkungsquadrate  $U = 0.0036(2)\text{ \AA}^2$  für die Cer- und  $U = 0.0064(2)\text{ \AA}^2$  für die Sauerstoffatome. (Daten zu der

Messung: 2112 gemessene Reflexe, 44 symmetrisch unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.020$ ,  $R_{\sigma} = 0.003$ ; Daten zur Strukturverfeinerung:  $R1 = 0.0083$ ,  $wR2 = 0.0212$ .) Die Kristalle waren also qualitativ offensichtlich gut geeignet für Strukturuntersuchungen mittels Neutronenbeugung.

## 2.1 Reduktion der Proben

Die Reduktion der einzelnen Probenkristalle erfolgte in Wasserstoffatmosphäre (Reinheit 5.0, nachgereinigt mittels Oxisorb) bei Temperaturen bis zu 971°C. Um einen definierten Sauerstoffgehalt  $y$  in  $\text{CeO}_y$  zu erreichen, wurden zwei verschiedene Methoden angewandt, die im folgenden beschrieben werden.

### Probenreduktion in definiert befeuchtetem Wasserstoffgas

Auf der Grundlage der Untersuchungen von Bevan und Kordis [Bev64], die den Sauerstoffpartialdruck von  $\text{CeO}_y$  in Abhängigkeit von  $y$  und der Temperatur bestimmt haben, wurde der Sauerstoffgehalt der Probe ins Gleichgewicht mit einem definierten Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre gebracht. Die Temperatur betrug hierbei stets 971°C. Der erforderliche Sauerstoffpartialdruck wurde über ein  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht eingestellt. Gemäß der Gleichgewichtsreaktion



dissoziiert  $\text{H}_2\text{O}$  mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten  $K(T)$  in  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ , wobei für die Partialdrücke der Gase

$$p_{\text{O}_2} = K(T) \cdot \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2 \quad (2.2)$$

mit

$$\frac{1}{3} \lg(K(T) [\text{bar}]) = 1.399 + 0.16 \lg(T [\text{K}]) - \frac{8625}{T [\text{K}]} \quad (2.3)$$

gilt [Kna91]. Somit läßt sich über eine definierte Befeuchtung  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck bei der Temperatur  $T$  im Reaktionsraum herstellen. Die Befeuchtung erfolgte in einer mit Wasser gefüllten Waschflasche, in der der Wasserstoff durch eine Fritte perlte. Der Befeuchtungsgrad wurde gemäß

$$\lg(p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{bar}]) = 21.133 - 5.13 \lg(T_{\text{B}} [\text{K}]) - \frac{2961}{T_{\text{B}} [\text{K}]} \quad (2.4)$$

[Kna91] über die Temperatur  $T_{\text{B}}$  des Befeuchters eingestellt.  $T_{\text{B}}$  lag bei allen Reduktionsexperimenten im Bereich von  $-2^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur (bei  $T_{\text{B}} < 0^\circ\text{C}$  wurde NaCl zugesetzt). Für angestrebte Befeuchtungsgrade, die kleiner als der hiermit zugängliche Bereich waren, wurde der befeuchtete Wasserstoff mittels einer Gasmischapparatur entsprechend mit trockenem Wasserstoff gemischt.

Die Probe wurde für die Reduktion auf einer Keramikunterlage in ein Quarzrohr gelegt, welches mittels eines Röhrenofens geheizt werden konnte. Die Anlage wurde zunächst



evakuiert, dann mit Argon (Reinheit 4.8, nachgereinigt mittels Oxisorb und Zirkonwolfe [Rik83]) geflutet und auf 971°C aufgeheizt. Anschließend wurde das Reduktionsgas zugeführt, wodurch das Argon langsam verdrängt wurde. Das Reduktionsgas stand unter einem Überdruck von wenigen Millibar gegenüber dem Atmosphärendruck, der Gasdurchfluß betrug ca.  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Ausleitung des Gases erfolgte über eine Waschflasche. Die Reduktionsdauer betrug 18 bis 20 Stunden, danach wurde das Reduktionsgas abgepumpt und die Apparatur mit Argon geflutet. Bei den meisten Proben wurde nun das Quarzrohr aus dem Ofen herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt, einzelne wurden zuvor aber bei 1000°C über einige Stunden in Argon getempert (siehe Tabelle 2.1). Die reduzierten Proben waren alle schwarz gefärbt.

Da  $\text{CeO}_y$  mit  $1.5 < y < 2$  bei Raumtemperatur an Luft zu  $\text{CeO}_2$  oxidiert, wurde das verschlossene Quarzrohr nach Erkalten der Apparatur abgekoppelt und in eine Argonbox eingeschleust. Dort wurde die Probe ausgebaut, gewogen und gasdicht verpackt. Die Proben für die Neutronenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur wurden sofort in die bei den Experimenten verwendeten Aluminiumdosen (siehe Abschnitt 3.1) eingekapselt.

Diese Präparationen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter Verwendung der umgebauten und erweiterten Reduktionsapparatur von Ricken [Rik83] durchgeführt.

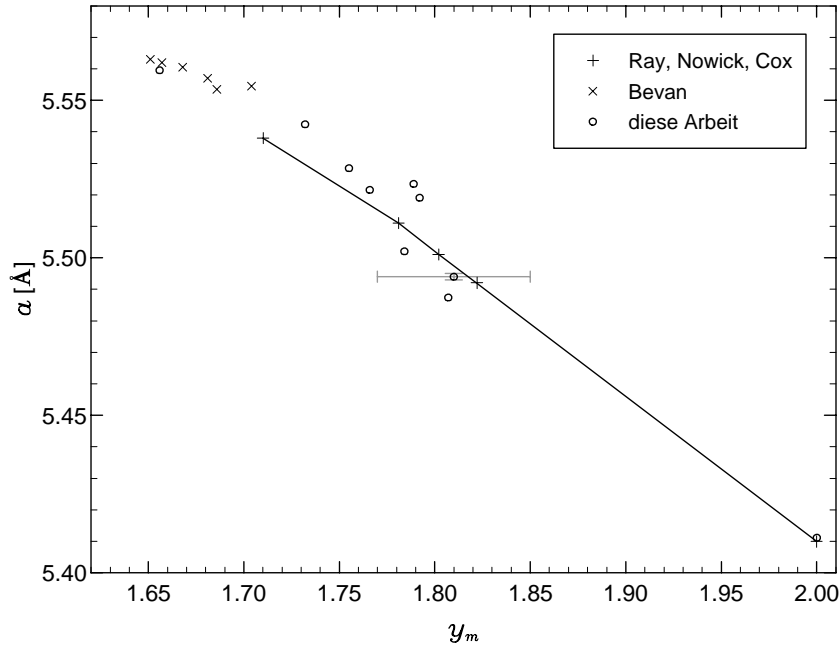
### Probenreduktion bei variabler Temperatur

Hierbei wurde trockener Wasserstoff zur Reduktion verwendet und der Reduktionsgrad mittels der Temperatur im Reaktionsraum variiert, wie dies schon von Bevan [Bev55] erprobt worden war. Ansonsten waren die Versuchsbedingungen wie oben beschrieben.

## 2.2 Bestimmung des erreichten Sauerstoffgehalts

Zur Bestimmung des tatsächlich erreichten Sauerstoffgehalts wurde die Probe vor und nach der Reduktion gewogen und der Masseverlust ermittelt. Beide Wägungen wurden in einer Argonbox durchgeführt. Aufgrund der kleinen Probenmassen von ca. 0.3 g und der kleinen Massenänderungen der Proben im Bereich von 2% war dieses Verfahren jedoch nicht sehr genau (siehe die Überschrift zu Tabelle 2.1).

Erheblich genauer konnten die Zusammensetzungen über die an den Neutronendiffraktometern SV28 bestimmten Gitterkonstanten der Proben ermittelt werden (siehe die Überschrift zu Tabelle 2.1 und Abschnitt 3.1, Seite 19), wobei der von Ray, Nowick und Cox bestimmte Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Gitterkonstante von  $\text{CeO}_y$  [Ray75b] als Bezug verwendet wurde. Die Daten von Ray et al. stimmen sehr präzise mit denen von Brauer und Gingerich überein [Bra60,Ray75b], sodaß davon ausgegangen werden kann, daß sie eine zuverlässige Grundlage bieten. Die aus den Probenwägungen bestimmten Zusammensetzungen stimmen im Rahmen der erwarteten Genauigkeit mit diesen Daten überein, wie Abbildung 2.1 zeigt. In Tabelle 2.1 sind die Zusammensetzungen, bestimmt mittels Wägung und anhand der Gitterkonstanten, einander gegenübergestellt und die verwendeten Reduktionsbedingungen für alle Proben angegeben. Im folgenden wird zur Bezeichnung der verschiedenen Proben die Zusammensetzung verwendet, die sich aus den gemessenen Gitterkonstanten ergab.



**Abbildung 2.1:** Aufgetragen sind die an den Neutronendiffraktometern SV28 bestimmten Gitterkonstanten gegen die anhand des Masseverlusts ermittelten Zusammensetzungen  $y_m$  der verschiedenen  $\text{CeO}_y$ -Proben. Der Fehler von  $y_m$  beträgt je nach Probenmasse bis zu  $\Delta y_m = \pm 0.04$ . Zum Vergleich sind auch die Messungen von Ray et al. [Ray75b] und von Bevan [Bev55] eingezeichnet.

Ein Vergleich der Proben  $\text{CeO}_{1.754}$ ,  $\text{CeO}_{1.800}$ ,  $\text{CeO}_{1.817}$  und  $\text{CeO}_{1.832}$ , die alle in gleicher Weise reduziert, aber unterschiedlich nachbehandelt wurden, zeigt, daß die Proben beim Tempern unter Argon wieder teilweise aufoxidiert wurden, wobei die größere Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  trotz längerer Temperdauer weniger stark reoxidierte.

Bei keiner der nicht getemperten Proben zeigten die nachfolgenden Untersuchungen mittels Neutronenstreuung Hinweise auf eine Wasserstoffbeladung.

Der hier bestimmte Wert für die Gitterkonstante von  $\text{CeO}_2$  ist mit  $5.4112 \text{ \AA}$  in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten  $5.410 \text{ \AA}$  von Ray et al. [Ray75b],  $5.4109 \text{ \AA}$  von Duclos et al. [Duc88] und  $5.4111 \text{ \AA}$  von Chiang et al. [Chi93].

**Tabelle 2.1:** Reduktionsbedingungen und erreichte Sauerstoffgehalte aller Proben.  $y_a$  bezeichnet die Zusammensetzung von  $\text{CeO}_y$ , die anhand der Gitterkonstanten  $a$  unter Verwendung der Daten von Ray et al. [Ray75b] ermittelt wurde,  $y_m$  die Zusammensetzung, die aus der Massendifferenz bestimmt wurde. Bei  $a$  beträgt der Fehler  $\pm 0.001 \text{ \AA}$  (die Gitterkonstanten der großen Proben, gekennzeichnet mit \*, wurden am Dreiachsenspektrometer gemessen, dort ist der Fehler  $\pm 0.002 \text{ \AA}$ ), für  $y_a$  ergibt sich hieraus ein Fehler von  $\pm 0.002$  (bzw.  $\pm 0.004$ ), wobei allerdings die Fehler der von Ray et al. bestimmten Daten unberücksichtigt bleibt (hierzu waren keine Angaben verfügbar), sodaß der tatsächliche Fehler sicherlich größer ist. (Auch die Ergebnisse der Suche nach Überstrukturen lassen größere tatsächliche Fehler vermuten, siehe hierzu Abschnitt 3.2.) Bei  $y_a = 1.66$  und  $1.68$  ist der Fehler ca.  $\pm 0.01$ , da hier die Daten von Ray et al. extrapoliert werden mußten. Für  $y_m$  ist der Fehler je nach Probenmasse bis zu  $\pm 0.04$ . (Wegen eines Defekts an der Waage konnten nicht alle Proben gewogen werden.) Im folgenden werden die  $y_a$ -Werte zur Bezeichnung der Proben verwendet.

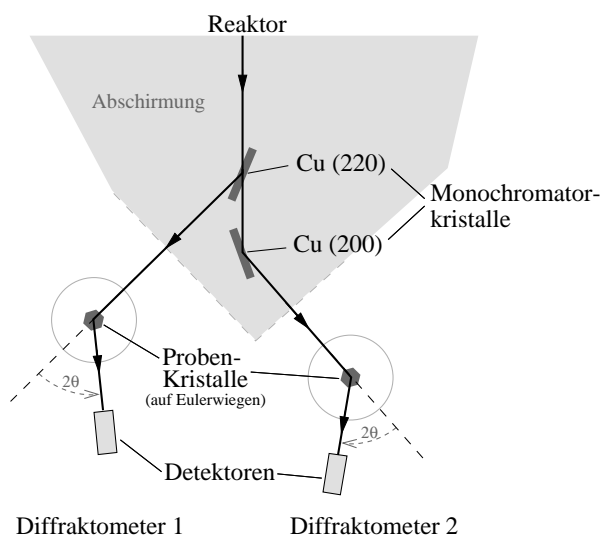
$y_a$	$a \text{ [\AA]}$	$y_m$	Reduktionsbedingungen
1.66	5.5595	1.656	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 2^\circ\text{C}$ , gemischt 1:8.5 mit trockenem $\text{H}_2$
1.68	5.5554		$T = 880^\circ\text{C}$ , trockenes $\text{H}_2$
1.698	5.5424	1.732	$T = 800^\circ\text{C}$ , trockenes $\text{H}_2$
1.735	5.5285	1.755	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = -2^\circ\text{C}$ (Zusatz von $\text{NaCl}$ )
1.748	5.5235	1.789	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 3^\circ\text{C}$ , gemischt 1:2.92 mit trockenem $\text{H}_2$
1.754	5.5215	1.766	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 3^\circ\text{C}$
1.760	5.5190	1.792	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 8^\circ\text{C}$
1.765*	5.517		$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 3^\circ\text{C}$ , gemischt 1:5.5 mit trockenem $\text{H}_2$ , Ausgangszusammensetzung: $\text{CeO}_{1.800}$
1.796	5.5034		$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 19^\circ\text{C}$
1.800*	5.502		$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 3^\circ\text{C}$ , 16 h bei $1000^\circ\text{C}$ getempert
1.817	5.4940	1.810	$T = 971^\circ\text{C}$ , $T_B = 3^\circ\text{C}$ , 6 h bei $1000^\circ\text{C}$ getempert
1.832	5.4874	1.807	– ” –
2	5.4112		nicht reduzierte Probe



### 3 Strukturuntersuchungen an den Einkristall-Neutronendiffraktometern SV28

Ein wesentliches Ziel der gesamten Arbeit bestand darin, die Kristallstrukturen, die sich aufgrund der Ordnung der Sauerstoffleerstellen ergeben, bei verschiedenen Zusammensetzungen von  $\text{CeO}_y$  zu bestimmen und diese möglichst genau zu charakterisieren. Hierzu wurden umfangreiche Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Neutronendiffraktometern SV28, die sich in der Reaktorhalle des Forschungsreaktors DIDO am Forschungszentrum Jülich befinden, durchgeführt. Die Experimentiereinrichtung SV28 besteht aus zwei rechnergesteuerten thermischen Einkristall-Neutronendiffraktometern mit den Wellenlängen  $0.87 \text{ \AA}$  und  $1.24 \text{ \AA}$ . Die Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit reaktiviert und modernisiert. Der schematische Aufbau und die technischen Daten sind in Abbildung 3.1 und in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Beide Diffraktometer verfügen über eine azentrische Eulerwiege (vertikal stehender Kreis:  $\chi$ , auf diesem ist der  $\phi$ -Kreis montiert, der die Probenaufnahme trägt), die auf einem horizontal stehenden  $\omega$ -Drehtisch montiert ist. Der Detektor ist horizontal auf dem  $2\theta$ -Kreis beweglich. Die Steuerungssoftware der Diffraktometer basiert auf dem Programm DIF4N der Firma Stoe (Darmstadt), Version 7.0 für

**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Einkristall-Neutronendiffraktometer SV28-1 (links) und SV28-2 (rechts) in der Reaktorhalle des Forschungsreaktors DIDO am Forschungszentrum Jülich. Die technischen Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.



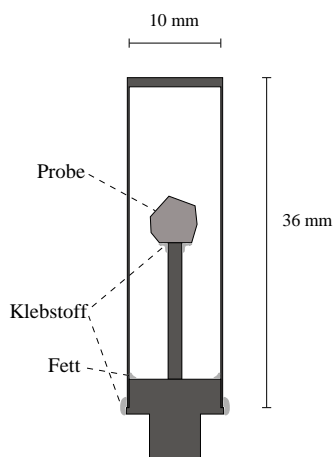
**Tabelle 3.1:** Technische Daten der Einkristall-Neutronendiffraktometer SV28-1/2.

	Diffraktometer 1	Diffraktometer 2
Monochromatorkristall (Reflex)	Cu (2 2 0)	Cu (2 0 0)
Wellenlänge [Å]	0.8735	1.2413
$\lambda/2$ -Anteil	0.15‰	6‰
Neutronenflußdichte am Probenort [ $10^6 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ]	2.5	2.5
typische Halbwertsbreite idealer Bragg-Reflexe	0.5°	0.5°
Detektor, Monitor	<sup>3</sup> He-Zählrohr, UF <sub>6</sub> -Spaltkammer	
Durchmesser der Eulerwiege [cm]	40	25
Diffraktometersteuerung	PC 486 Linux, Interface Typ Stoe, Schrittmotorantrieb, 0.005°-Schritte, Winkel-Encoder mit 0.005° Auflösung.	

MS-DOS, das im Rahmen dieser Arbeit auf das Unix-Betriebssystem Linux portiert und in seiner Funktionalität erweitert wurde.

### 3.1 Vorgehensweise bei den Strukturuntersuchungen

Mit Ausnahme der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Experimente wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Probenkristalle wurden hierfür innerhalb einer Argonbox in eine gasdichte Aluminiumdose eingeschlossen (siehe Abbildung 3.2). Im allgemeinen umfasste die Untersuchung einer Probe am Neutronendiffraktometer die Bestimmung der Orientierungsmatrix und die präzise Messung der Gitterkonstanten der mittleren kubischen Hauptstruktur sowie die systematische Suche nach Überstrukturreflexen. Wurden Überstrukturreflexe gefunden und waren diese indizierbar, d.h. es konnte eine zu den Positionen der Reflexe passende Überstrukturzelle gefunden werden, so wurden die Intensitäten möglichst vieler Reflexe dieser Überstruktur gemessen.



**Abbildung 3.2:** Gasdichter Aluminium-Probenbehälter für die Raumtemperaturmessungen. Die Probe wurde innerhalb einer Argonbox mittels Epoxidharz-Kleber auf dem Aluminiumstift befestigt. Kappe und Boden des Behälters wurden innerlich mit Vakuumfett gedichtet und äußerlich mit Epoxidharz verklebt. Die Wandstärke des Mantels betrug 0.2 mm, der Durchmesser des Stifts 1.5 mm. Das Volumen einer typischen Probe betrug ca. 50 mm<sup>3</sup>.

### Bestimmung der Orientierungsmatrix

Zur Bestimmung der Kristallorientierung wurden zunächst zwei starke Reflexe der kubischen Hauptstruktur, z.B. 200 und 020, manuell oder automatisch gesucht und zentriert<sup>1)</sup> und mit diesen eine provisorische Orientierungsmatrix bestimmt. Mit Hilfe dieser Matrix wurden dann die Winkelpositionen von ca. 20 Hauptstruktureflexen berechnet und diese anschließend zentriert. Mit den so ermittelten genauen Reflexpositionen wurde die Orientierungsmatrix verfeinert.

### Messung der Gitterkonstanten

Zur präzisen Bestimmung der Gitterkonstanten der kubischen Hauptstruktur wurden die Reflexe 200, 220, 400, 420, 422 und 440 sowie alle dazu kubisch symmetrie-äquivalenten Reflexe bei  $(2\theta, \omega)$  und bei  $(-2\theta, -\omega)$  in  $\omega$  zentriert ('double stepskans'). Die genauen Beugungswinkel wurden nun aus den Differenzen der beiden  $\omega$ -Positionen ermittelt und hieraus mittels Minimalisierung der Fehlerquadrate die Gitterkonstanten bestimmt. Dieses Verfahren schließt systematische Fehler bei der Gitterkonstantenbestimmung durch Fehler bei der Wahl der  $\omega$ - oder  $2\theta$ -Nullpunkte aus. Die Wellenlängen der beiden Diffraktometer waren ebenfalls mittels 'double stepskans' anhand eines Germanium-Kristalls ( $a = 5.6575 \text{ \AA}$  [CRD78]) kalibriert.

### Suche nach Überstruktureflexen

Hierbei wurde der Beugungswinkel in Schritten von  $\Delta(2\theta) = 1.5^\circ$  verändert und bei jeder  $2\theta$ -Position nahezu eine Halbkugelschale im  $\mathbf{Q}$ -Raum abgesucht ( $-80^\circ \leq \chi \leq 80^\circ$ ,  $\Delta\chi = 1.2^\circ / \sin(\theta)$ ;  $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ ,  $\varphi$  kontinuierlich durchgefahren), wobei  $2\theta$  mindestens im Bereich  $2\theta(200) < 2\theta < 2\theta(220)$  variiert wurde, in dem deutliche Überstruktureflexe zu erwarten waren [Ray75b], meist jedoch in einem erheblich größeren Bereich. Die Schrittweiten in  $2\theta$  und  $\chi$  waren so gewählt, daß der  $\mathbf{Q}$ -Raum lückenlos abgesucht wurde. Wurde ein Reflex gefunden, so wurde seine genaue Position zentriert.<sup>2)</sup>

#### 3.1.1 Bestimmung des Überstrukturgitters

Aus den bei der Suche gefundenen Peaks wurden Reflexe der kubischen Hauptstruktur sowie Reflexe, bei denen es sich aufgrund ihrer  $2\theta$ -Position um Hauptstruktureflexe von fehlorientierten Kristallteilen handeln konnte, aussortiert. Die verbleibenden Reflexe wurden bezüglich der Orientierungsmatrix der Hauptstruktur indiziert und nach Äquivalenz bezüglich der kubischen Symmetrie sortiert. Nun wurde nach möglichen Darstellungen  $\frac{h_i}{n} \frac{k_i}{n} \frac{l_i}{n}$  mit  $h_i, k_i, l_i, n \in \mathbb{Z}$  und mit möglichst kleinem  $n$  gesucht, mit denen die gemessenen Reflexlagen  $i$  im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung einer eventuellen Gitterverzerrung vereinbar waren. War es nicht möglich, einen hinreichend kleinen Überstrukturfaktor  $n$  zu finden, mit dem alle oder wenigstens eine größere Teilmenge der

<sup>1)</sup>Zentrierung eines Reflexes: Nacheinander werden Scans in den Winkeln  $\omega$ ,  $2\theta$  und  $\chi$  durchgeführt, jeweils nach Abzug des Untergrundes der Schwerpunkt des Reflexes bestimmt und diese Position als neuer Scan-Mittelpunkt verwendet. Diese Prozedur wird mehrfach wiederholt, bis sich die Schwerpunktskoordinaten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr ändern.

<sup>2)</sup>Hierbei wurde nicht die in DIF4N enthaltene Zentrier-Routine verwendet, bei der die Scanbreiten vom Programm in Abhängigkeit von der Reflexform automatisch bestimmt werden, sondern ein speziell für schwache Reflexe im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Algorithmus, der feste Scanbreiten verwendet.

Reflexe vereinbar waren, so handelte es sich offensichtlich um eine Überstruktur, deren Größe das Auflösungsvermögen des Diffraktometers überforderte, weitere Untersuchungen waren dann zwecklos.

Konnte ein Überstrukturfaktor  $n$  ermittelt werden, so wurden anschließend zur Bestimmung der Punktgruppensymmetrie der Überstruktur die Intensitäten von mehreren starken Überstrukturreflexen und allen dazugehörigen kubisch symmetrie-äquivalenten Reflexen gemessen. Nun mußte bestimmt werden, wie viele Zwillings- oder Mehrlingsdomänentypen (Orientierungsdomänen) vorhanden waren und welche Reflexe zu welchem Domänentyp gehörten. Sind die Volumenanteile der verschiedenen Domänentypen hinreichend stark unterschiedlich und die Fehler bei den gemessenen Intensitäten hinreichend klein, so läßt sich diese Zuordnung sehr leicht durchführen, indem man die kubisch symmetrie-äquivalenten Reflexe jeweils nach ihrer Intensität sortiert. Wenn aber jeweils mehrere kubisch symmetrie-äquivalente Reflexe ähnliche Intensitäten haben und nicht bekannt ist, ob alle diese Reflexe zu *einem* Domänentyp mit entsprechend hoher Symmetrie oder zu *mehreren* Domänentypen niedrigerer Symmetrie aber mit einem ähnlich großen Gesamtvolumen gehören, so ist es erforderlich, alle gemessenen Reflexintensitäten unter Berücksichtigung der jeweiligen Symmetrieoperationen, die sie ineinander überführen, gleichzeitig zu betrachten. Dies wurde mittels eines Computerprogramms bewerkstelligt, dessen Funktionsweise im folgenden beschrieben wird.

Zunächst wurden alle Friedel-Paare durch Mittelwertbildung zusammengefaßt, sodaß jeder Satz kubisch symmetrie-äquivalenter Reflexe aus 24 Reflexen bestand. Es wurde nun davon ausgegangen, daß es sich um eine triklin Struktur und somit um 24 Orientierungsdomänentypen handeln könnte. Ein Reflex des ersten Satzes wurde willkürlich dem Domänentyp Nummer eins zugeordnet. Da im Programm festgelegt war, durch welche kubische Symmetrieoperation Domänentyp Nummer  $l$  aus Domänentyp Nummer eins hervorgeht, war damit auch die Zuordnung der übrigen Reflexe des ersten Satzes zu den zugehörigen Domänentypen festgelegt. Da dieser erste Satz im folgenden als Vergleichsbasis verwendet wurde (er legt die Volumenanteile der 24 Domänentypen vorläufig fest), um die Reflexe der weiteren Sätze richtig den entsprechenden Domänentypen zuzuordnen zu können, wurde hierfür ein Satz mit möglichst hohen Intensitäten verwendet. Bei jedem der weiteren Sätze gibt es nun 24 Möglichkeiten, welchen Reflex man dem Domänentyp Nummer eins zuordnet. Wird Reflex Nummer  $m$  dem Domänentyp Nummer eins zugeordnet, so ist damit auch die Zuordnung aller anderen Reflexe zu den entsprechenden Domänentypen aufgrund der vorgegebenen Symmetrieoperationen festgelegt. Für jede der 24 Möglichkeiten wurde nun ein Maß für die Inkonsistenz dieser Zuordnung aufgrund der Intensitäten des betrachteten Reflexsatzes im Vergleich zu den Intensitäten des Basis-Satzes berechnet. Hierfür wurde

$$D_{sm} = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} \left( \frac{I_{smi}}{\langle I_s \rangle} - \frac{I_{Bi}}{\langle I_B \rangle} \right)^2 \cdot \langle I_s \rangle \langle I_B \rangle \quad (3.1)$$

verwendet, wobei  $I_{smi}$  die Intensität in Satz Nummer  $s$  bezeichnet, die dem Domänentyp  $i$  zugeordnet wird, wenn Reflex  $m$  dem Domänentyp Nummer eins zugeordnet wurde.  $I_{Bi}$  bezeichnet die Intensität des zu dem Domänentyp  $i$  gehörenden Reflexes im Basis-Satz und  $\langle I_s \rangle$ ,  $\langle I_B \rangle$  bezeichnen die Intensitätsmittelwerte der entsprechenden Sätze.

War die Überstruktur nicht triklin und es waren  $p$  symmetrisch äquivalente Reflexe in jedem Satz enthalten, so war dies daran zu erkennen, daß es jeweils  $p$  nahezu gleich gute Zuordnungen gab, die jeweiligen Reflexe gehörten dann alle zu demselben Domänentyp.



In den folgenden Kapiteln wird zur graphischen Darstellung der Inkonsistenzen

$$D_{m'} = \sum_s D_{sm(s,m')} \quad (3.2)$$

verwendet, wobei die  $D_{sm}$  mittels  $m(s, m')$  derart sortiert wurden, daß  $D_{sm(s,m')} \leq D_{sm(s,m'+1)}$  gilt.

In dieser Stufe der Datenanalyse war es noch nicht möglich, den Fall zu berücksichtigen, daß die gemessenen Intensitäten die Summe mehrerer verschiedener Überstruktureffekte von jeweils unterschiedlichen Domäentypen darstellen, dieser Fall mußte nachträglich genauer untersucht werden. Man mußte zunächst davon ausgehen, daß sich die Intensitäten der beteiligten Reflexe hinreichend stark unterscheiden würden, um im wesentlichen den stärksten Reflex betrachten und die anderen Reflexe als Störungen ansehen zu können.

Auf diese Weise konnten alle Reflexe den entsprechenden Domäentypen zugeordnet werden. Die genauen Volumenanteile der Domäentypen wurden nun aus den Intensitätsverhältnissen der entsprechenden Reflexe eines jeden Satzes bestimmt, wobei über alle Reflexsätze gemittelt wurde. Anhand der Reflexe, die zu dem Domäentyp mit dem größten Volumenanteil gehörten, wurde nun mit Hilfe der Indizierungsfunktion von DIF4N die Überstrukturzelle und die Orientierungsmatrix dieses Domäentyps bestimmt.

### 3.1.2 Hinweise zu den Strukturverfeinerungen in den folgenden Abschnitten

Alle Strukturverfeinerungsrechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programm SHELXL-97 [SHELX] durchgeführt. An dieser Stelle sollen kurz die im folgenden verwendeten Bezeichnungen erläutert werden, die im wesentlichen den bei SHELXL-97 verwendeten entsprechen.

- $I_o$ ,  $F_o$  stehen für gemessene Reflexintensitäten bzw. Strukturfaktoren,
- $I_c$ ,  $F_c$  bezeichnen berechnete Reflexintensitäten bzw. Strukturfaktoren und
- $\sigma(|F_o|^2)$  ist die Standardabweichung von  $|F_o|^2$ .
- $R$ -Werte sind statistische Größen, die als Maße für diverse Abweichungen verwendet werden.

$R$ -Werte, die den Datensatz bewerten:

- $R_{\text{int}} = \sum ||F_o|^2 - \langle |F_o|^2 \rangle| / \sum |F_o|^2$  (interner  $R$ -Wert) ist ein Maß für die Schwankungen der Intensitätswerte unter symmetrisch äquivalenten Reflexen. Die Summen laufen über alle Reflexe, zu denen mindestens ein weiterer symmetrisch äquivalenter Reflex gemessen wurde.  $\langle |F_o|^2 \rangle$  ist der Mittelwert aller zu  $|F_o|^2$  symmetrisch äquivalenter Reflexe (inklusive  $|F_o|^2$  selbst).
- $R_\sigma = \sum \sigma(|F_o|^2) / \sum |F_o|^2$  ist eine mittlere Standardabweichung, normiert auf die mittlere Reflexintensität, also ein Maß für die mittlere statistische Unsicherheit des Datensatzes.

$R$ -Werte, die die Strukturverfeinerung bewerten:

- $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,
- $R2 = \sum ||F_o|^2 - |F_c|^2| / \sum |F_o|^2$  (wird von SHELXL-97 nicht berechnet),

- $wR2 = \sqrt{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2}$ , wobei  $w$  die Gewichtungsfaktoren sind.
- $GooF = \sqrt{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n - p)}$  wird als *Goodness of Fit* bezeichnet und gehört auch in diese Rubrik.  $n$  gibt die Anzahl der symmetrisch unabhängigen Reflexe (Observablen) und  $p$  die Gesamtzahl der verwendeten Anpassungsparameter an.

Die Summen laufen jeweils über alle symmetrisch unabhängigen Reflexe,  $|F_o|^2$  bzw.  $F_o$  sind jeweils die Mittelwerte über alle symmetrisch äquivalenten Reflexe. Während alle  $R$ -Werte möglichst nahe bei Null liegen sollten, ist  $GooF$  im Idealfall gleich Eins.

Die Wichtungsschemata wurden stets iterativ optimiert, indem die Strukturverfeinerungen so lange mit dem jeweils von SHELXL-97 neu vorgeschlagenen Schema wiederholt wurden, bis das vorgeschlagene mit dem verwendeten Schema übereinstimmte.

### 3.2 Die Ergebnisse der Suche nach Überstrukturen

Bei insgesamt zehn Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wurde eine Suche nach Überstrukturreflexen durchgeführt. Hierbei konnten drei verschiedene Überstrukturgitter, ein kubisches, ein rhomboedrisches und ein monoklines, mit den Überstrukturfaktoren 2, 7 und 11 identifiziert werden. Bei einer Probe wurden neben Reflexen einer siebenfachen Überstruktur weitere, schwächere Reflexe gefunden, die mit einem Überstrukturfaktor 14 vereinbar sein könnten. Bei vier Proben wurden zwar zweifelsfrei Überstrukturreflexe gefunden, es war aber nicht möglich, einen Überstrukturfaktor zu bestimmen und die Reflexe zu indizieren. Die Intensitäten dieser Überstrukturreflexe waren im Vergleich zu denen bei den identifizierten Überstrukturgittern deutlich geringer und die Reflexe lagen zum Teil so dicht, daß im Rahmen der Diffraktometerauflösung Überlappungen auftraten. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über alle Ergebnisse.

Mit Ausnahme der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  ergeben die Befunde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eine einheitliche Abfolge.  $\text{CeO}_{1.765}$  hätte entsprechend der Zusammensetzung eigentlich in dem Bereich nicht indizierbarer Überstrukturreflexe eingeordnet werden müssen. Da aber bei  $\text{CeO}_{1.765}$  und auch bei  $\text{CeO}_{1.800}$  die Gitterkonstante, anhand der die Zusammensetzung ermittelt wurde, an einem anderen Gerät (UNIDAS) bestimmt wurde, kann hier leicht ein größerer relativer Fehler bei der Zusammensetzung im Vergleich zu den anderen Proben vorliegen (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2). Die sechs Proben, bei denen das Überstrukturgitter bestimmt werden konnte, wurden, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, genauer untersucht.

**Tabelle 3.2:** Ergebnisse der Suche nach Überstrukturreflexen bei den verschiedenen Proben. Die Proben sind anhand ihrer Zusammensetzungen  $\text{CeO}_y$  (siehe Abschnitt 2.2) bezeichnet. In die Tabelle wurden der Vollständigkeit halber auch die am DNS und am UNIDAS untersuchten Proben aufgenommen (siehe die Abschnitte 4 und 5), diese sind mit \* gekennzeichnet.

$y$	Befund
1.66	kubische Überstruktur, Faktor 2
1.68	– ” –
1.698	rhomboedrische Überstruktur, Faktor 7
1.735	– ” –
1.748	viele Überstrukturreflexe, teils Faktor 7, teils evtl. Faktor 14
1.765*	– ” –
1.754	Überstrukturreflexe, nicht indizierbar
1.760	– ” –
1.796	– ” –
1.800*	– ” –
1.817	monokline Überstruktur, Faktor 11
1.832	– ” –

### 3.3 Die kubische Überstruktur bei $\text{CeO}_{1.68}$ und $\text{CeO}_{1.66}$

Bei den Proben  $\text{CeO}_{1.68}$  und  $\text{CeO}_{1.66}$  wurden Überstrukturreflexe auf den Positionen  $\frac{h_i}{2} \frac{k_i}{2} \frac{l_i}{2}$  gefunden. Deren Intensitäten zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichungen von der kubischen Symmetrie, sodaß die Bestimmung der Überstrukturzelle hier sehr einfach war. Es handelte sich um eine kubische Zelle mit der Gitterkonstante  $a_U = 2a_H$ , wobei  $a_H$  die Gitterkonstante der Hauptstruktur bezeichnet.

Zunächst wurden bei beiden Proben ohne Anwendung irgendwelcher Auslöschungsregeln die Reflexintensitäten eines Satzes nicht symmetrie-äquivalenter Reflexe der Überstrukturzelle gemessen. Diese ergaben bei beiden Proben eindeutig, daß die Überstrukturzelle innenzentriert sein mußte. Danach wurden weitere Reflexsätze gemessen, wobei nun die Auslöschungsregeln der Innenzentrierung verwendet wurden. Die Anzahl der jeweils gemessenen Reflexintensitäten sowie weitere Daten zu den Messungen sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Wie an den  $R_{\text{int}}$ - und am  $R_{\sigma}$ -Werten der Messung an  $\text{CeO}_{1.66}$ , zu erkennen ist, ist die Qualität dieses Datensatzes, insbesondere was die schwachen Überstrukturreflexe anbetrifft, sehr schlecht. Dies ist hauptsächlich auf die geringe Probengröße zurückzuführen. Dagegen ist die Messung an der größeren Probe  $\text{CeO}_{1.68}$  von sehr viel besserer Qualität. Trotzdem wurden zu Vergleichszwecken beide Datensätze weiter ausgewertet, die Ergebnisse für  $\text{CeO}_{1.68}$  sollen aber im Vordergrund stehen.

Da außer der Auslöschungsregel  $hkl: h + k + l = 2n$  (Innenzentrierung) auch  $0kl: k, (l) = 2n$  (und zyklisch vertauscht) erfüllt war, konnte davon ausgegangen werden, daß es sich um die Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  (Nr. 206 der International Tables for Crystallography [ITC87]) handelte. Die Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  (Nr. 230) kam nicht in Frage, da bei dieser zusätzlich die Auslöschungsregel  $hhl: 2h + l = 4n$  (und zyklisch vertauscht) gilt, diese wird aber bereits von den Hauptstrukturreflexen verletzt.

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen publiziert, bei denen Hinweise auf eine solche Phase, meist als C-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet, gefunden wurden [Vas94, Per94, Gas74, Bev55], jedoch war ihre tatsächliche Struktur bisher ungeklärt.

**Tabelle 3.3:** Daten zu den Messungen der Reflexintensitäten an der kubischen Überstruktur bei den Proben  $\text{CeO}_{1.68}$  und  $\text{CeO}_{1.66}$ .

	$\text{CeO}_{1.68}$	$\text{CeO}_{1.66}$
Probenvolumen [ $\text{mm}^3$ ]	43	19
Wellenlänge der Neutronen [ $\text{\AA}$ ]	1.24	0.87
$2\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]	110	90
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	5998	9457
Reflexe, die die Auslöschungsregeln von $Ia\bar{3}$ erfüllen	5692	8542
davon Überstruktureflexe	5070	7640
symmetrisch unabhängige Reflexe	280	514
davon Überstruktureflexe	255	470
alle Reflexe: $R_{\text{int}}$	0.0325	0.143
$R_\sigma$	0.0116	0.089
Überstruktureflexe: $R_{\text{int}}$	0.0624	0.471
$R_\sigma$	0.0240	0.211

Da bei  $Ia\bar{3}$  die Spiegelungen an den  $\{1,1,0\}$ -Ebenen, also die Transformationen  $(x, y, z) \rightarrow (y, x, z)$  usw., keine Symmetrioperationen darstellen, mußte davon ausgegangen werden, daß in der Probe Zwillingsdomänen vorhanden waren (meroedrische Verzwillingung), wobei die Volumenanteile der beiden Domärentypen allerdings nahe bei jeweils 50% (Mikroverzwillingung) zu erwarten waren, da keine Intensitätsunterschiede zwischen  $hkl$ - und  $khll$ -Reflexen zu erkennen waren.

Da bei der Wellenlänge  $1.24 \text{ \AA}$  der  $\lambda/2$ -Anteil von ca. 6‰ möglicherweise nicht vernachlässigbar war und die Lagen der  $\lambda/2$ -Hauptstruktureflexe mit Überstruktureflexlagen zusammenfielen, wurden die Meßdaten einer  $\lambda/2$ -Korrektur unterzogen. Intensitäten von Reflexen, die außerhalb des  $2\theta$ -Meßbereichs lagen, wurden hierfür mittels einer vorläufig verfeinerten Struktur berechnet. Tabelle A.1 enthält eine Liste der Intensitäten ( $\lambda/2$ -korrigiert) aller an der Probe  $\text{CeO}_{1.68}$  gemessenen symmetrisch unabhängigen Reflexe, die gemäß  $Ia\bar{3}$  erlaubt sind.

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen, die mittels SHELXL-97 [SHELX] unter Berücksichtigung der Verzwillingung durchgeführt wurden, zusammengestellt. Als Ausgangspunkt der Verfeinerungen dienten die Atomlagen von  $\text{CeO}_2$ , die in die Überstrukturzelle transformiert wurden. Die Annahme einer Mikroverzwillingung wurde hierbei bestätigt. Es zeigte sich, daß die Verzwillingung bei der Strukturverfeinerung unbedingt zu berücksichtigen war, denn eine Verfeinerung mit nur einem Domärentyp führte bei  $\text{CeO}_{1.68}$  zu  $R1 = 0.09$  (für alle 280 Reflexe).

Die Verfeinerungsrechnungen wurden sowohl mit dem gesamten Datensatz (Verfeinerung A) als auch nur mit den Überstruktureflexen (Verfeinerung B) durchgeführt, da nicht auszuschließen war, daß in den Hauptstruktureflexintensitäten geringe Beiträge von anderen Phasen enthalten waren (z.B. Reoxidation der Kristalloberfläche). In Tabelle 3.4 sind für  $\text{CeO}_{1.68}$  die Ergebnisse beider Verfeinerungen aufgeführt.

Die ermittelte Struktur entspricht dem Strukturtyp  $D5_3$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Typ), mit dem Unterschied, daß die bei  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  unbesetzte Atomlage O(1) bei  $\text{CeO}_{1.68}$  mit 39% teilbesetzt

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für die Messungen an den Proben CeO<sub>1.68</sub> und CeO<sub>1.66</sub>. Zum Vergleich sind außerdem die Atompositionen im D5<sub>3</sub>-Prototyp Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a)</sup> und die unverschobenen Atompositionen in CeO<sub>2</sub><sup>b)</sup>, dargestellt in der Überstrukturzelle, angegeben. Die Besetzungen der Atomlagen sind in der Spalte ‘Bes.’ aufgeführt. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebenen Standardabweichungen.

Atom	Pos.	Bes.	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
		%				[Å <sup>2</sup> ]	[Å <sup>2</sup> ]	[Å <sup>2</sup> ]	[Å <sup>2</sup> ]	[Å <sup>2</sup> ]	[Å <sup>2</sup> ]
Probe CeO <sub>1.68</sub> , alle Reflexe wurden verwendet (Verfeinerung A):											
Ce(1)	8b	100	1/4	1/4	1/4	0.026(1)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.019(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
Ce(2)	24d	100	0	1/4	-0.0188(2)	0.012(1)	0.021(1)	0.010(1)	0	0	-0.007(1)
O(1)	16c	39(1)	0.1149(3)	$x$	$x$	0.015(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.000(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
O(2)	48e	100	0.1165(2)	0.3571(2)	0.1211(2)	0.046(1)	0.031(1)	0.014(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.019(1)
Anteile der Zwillingsdomänentypen: 50,5%, 49,5%											
$R1 = 0.0355$ , $wR2 = 0.0938$ für 231 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ;											
$R1 = 0.0442$ , $wR2 = 0.0982$ , $Goof = 1.125$ für alle 280 Reflexe											
Zusammensetzung lt. Atombesetzungen: CeO <sub>1.695(5)</sub>											
Probe CeO <sub>1.68</sub> , nur Überstrukturreflexe wurden verwendet (Verfeinerung B):											
Ce(1)	8b	100	1/4	1/4	1/4	0.025(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.020(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
Ce(2)	24d	100	0	1/4	-0.0189(4)	0.011(1)	0.019(2)	0.008(1)	0	0	-0.008(1)
O(1)	16c	35(1)	0.1130(5)	$x$	$x$	0.014(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	-0.002(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
O(2)	48e	100	0.1159(2)	0.3558(3)	0.1206(1)	0.050(1)	0.030(1)	0.014(1)	0.001(1)	0.000(1)	-0.022(1)
Anteile der Zwillingsdomänentypen: 50,5%, 49,5%											
$R1 = 0.0397$ , $wR2 = 0.0813$ für 207 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ;											
$R1 = 0.0529$ , $wR2 = 0.0857$ , $Goof = 1.156$ für alle 255 Reflexe											
Zusammensetzung lt. Atombesetzungen: CeO <sub>1.675(5)</sub>											
Probe CeO <sub>1.66</sub> , alle Reflexe wurden verwendet:											
Ce(1)	8b	100	1/4	1/4	1/4	0.028(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.016(2)	$U_{23}$	$U_{23}$
Ce(2)	24d	100	0	1/4	-0.0177(2)	0.013(1)	0.029(2)	0.014(1)	0	0	-0.009(1)
O(1)	16c	41(1)	0.1154(4)	$x$	$x$	0.022(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	-0.001(2)	$U_{23}$	$U_{23}$
O(2)	48e	100	0.1160(2)	0.3582(2)	0.1201(2)	0.056(2)	0.034(1)	0.017(1)	0.000(1)	-0.002(1)	-0.022(1)
Anteile der Zwillingsdomänentypen: 51,4%, 48,6%											
$R1 = 0.0481$ , $wR2 = 0.0932$ für 235 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ;											
$R1 = 0.1476$ , $wR2 = 0.115$ , $Goof = 0.964$ für alle 514 Reflexe											
Zusammensetzung lt. Atombesetzungen: CeO <sub>1.705(5)</sub>											
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup> :											
Mn(1)	8b	100	1/4	1/4	1/4						
Mn(2)	24d	100	0	1/4	-0.0347						
O(1)	16c	0	(0.125)	( $x$ )	( $x$ )						
O(2)	48e	100	0.122	0.333	0.121						
CeO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> :											
Ce(1)	8b	100	1/4	1/4	1/4	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	0
Ce(2)	24d	100	0	1/4	0	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	0
O(1)	16c	100	1/8	1/8	1/8	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	0
O(2)	48e	100	1/8	3/8	1/8	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	0

<sup>a)</sup>Nach A.Fert (1962) [StR62]. Nach neueren Untersuchungen ist Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orthorhombisch [StR67].

<sup>b)</sup>Die  $U_{ij}$  wurden mittels Neutronenbeugung an einem CeO<sub>2</sub>-Einkristall am SV28 bestimmt (siehe Abschnitt 2).

ist. Die Sauerstoffleerstellen sind ausschließlich auf der Position O(1) lokalisiert. Bei der Strukturverfeinerung, deren Ergebnisse in Tabelle 3.4 aufgeführt sind, wurde die Sauerstoffbesetzung der Position O(2) mit 100% fest vorgegeben. Eine zur Überprüfung durchgeführte Verfeinerungsrechnung mit variabler Sauerstoffbesetzung für O(2) ergab hierfür einen Wert von  $(100.6 \pm 1)\%$  bei Verwendung aller Reflexe und  $(97 \pm 4)\%$  bei ausschließlicher Verwendung von Überstrukturreflexen, es gibt also keinen Hinweis auf Sauerstoffleerstellen auf der Position O(2).

Die Teilbesetzung von O(1) beinhaltet, daß die Kristallstruktur aufgrund der mehr oder weniger zufällig auf den O(1)-Positionen verteilten Sauerstoffatome (es ist anzunehmen, daß Korrelationen zwischen den Leerstellen, also Nahordnung, vorhanden ist) gestört ist. Dies zeigt sich auch an den sehr großen und stark anisotropen mittleren quadratischen Auslenkungen  $U_{ij}$ . Wenn auch die Abnahme der Bindungskräfte im Kristall, die durch die Sauerstoffleerstellen verursacht wird, zu einer Vergrößerung der thermischen Schwingungsamplituden führen wird, so wird der thermische Beitrag zu den mittleren quadratischen Auslenkungen bei  $\text{CeO}_{1.68}$  nicht erheblich größer sein als bei  $\text{CeO}_2$ , also  $U_{ij}^{\text{th}} \approx \delta_{ij} \cdot 0.004 \text{ \AA}^2$  für die Cer- und  $U_{ij}^{\text{th}} \approx \delta_{ij} \cdot 0.006 \text{ \AA}^2$  für die Sauerstoffatome (siehe Tabelle 3.4). Somit handelt es sich bei den ermittelten Werten für  $U_{ij}$  im wesentlichen um statische Auslenkungen. Hierbei gibt die lange Achse eines stark anisotropen U-Ellipsoids die Richtung an, in der die Lage eines entsprechenden Atoms am stärksten von der lokalen Umgebung, also der Besetzung benachbarter O(1)-Positionen, abhängig ist. Die Positionsparameter sind in diesem Falle als Schwerpunkte oder Mittelwerte der Atomverteilungen zu verstehen.

Die Ergebnisse der beiden Strukturverfeinerungen A und B für  $\text{CeO}_{1.68}$  unterscheiden sich nur geringfügig. Die größten Differenzen sind bei der Sauerstoffbesetzung und beim Positionsparameter von O(1) zu finden. Bei Verwendung aller Reflexe ergab sich eine etwas größere Besetzung und eine etwas geringere Verschiebung der O(1)-Atome relativ zur Position in der Fluoritzelle. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß in den Hauptstrukturreflexintensitäten tatsächlich ein kleiner Beitrag anderer Phasen enthalten ist.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für  $\text{CeO}_{1.66}$  weisen keine erheblichen Unterschiede zu den Ergebnissen für  $\text{CeO}_{1.68}$  auf. In Tabelle 3.4 sind nur die Ergebnisse der Verfeinerung unter Einbezug aller Reflexe aufgeführt. Der  $R1$ -Wert für die 235 starken Reflexe ist ähnlich dem bei  $\text{CeO}_{1.68}$ , der  $R1$ -Wert für alle 514 Reflexe ist aber erheblich schlechter als bei  $\text{CeO}_{1.68}$ . Dies spiegelt die schlechte Qualität der Intensitätsdaten schwacher Reflexe aufgrund des zu geringen Probenvolumens wider.

Tabelle 3.5 zeigt einen Vergleich der Atomverschiebungen bei  $\text{CeO}_{1.68}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , das ebenfalls eine  $D5_3$ -Struktur aufweist, relativ zu den Atompositionen in der Fluoritstruktur (siehe die Atomlagen von  $\text{CeO}_2$  in Tabelle 3.4). Wie zu erkennen ist, sind die Richtungen der Verschiebungsvektoren von O(2) bei  $\text{CeO}_{1.68}$  und bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ungefähr gleich, ebenso sind die Verhältnisse der Längen der Verschiebungsvektoren für Ce(2) bzw. Ho(2) zu den Längen der Verschiebungsvektoren für O(2) ähnlich. Somit ist das gesamte Verschiebungsmuster bei  $\text{CeO}_{1.68}$  dem bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  vergleichbar, es unterscheidet sich im wesentlichen nur durch einen Skalierungsfaktor. Daß die Verschiebungen bei  $\text{CeO}_{1.68}$  alle deutlich kleiner sind als bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , ist auf die Teilbesetzung der Position O(1) bei  $\text{CeO}_{1.68}$  zurückzuführen.

Die Atomverschiebungen bei  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  unterscheiden sich von denen bei  $\text{CeO}_{1.68}$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  erheblich. Dies läßt sich zumindest teilweise auf die Verhältnisse der Ionenradien von Cer, Holmium und Mangan zum Ionenradius von Sauerstoff zurückführen, diese sind bei Cer

**Tabelle 3.5:** Vergleich der Atomverschiebungen bei  $\text{CeO}_{1.68}$  (Verfeinerung A),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [StR62] und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  [StR62] relativ zu den Atompositionen in der Fluoritstruktur ( $M = \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Ho}$ ). Für die Verschiebung von O(2) gilt sowohl bei  $\text{CeO}_{1.68}$  als auch bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$   $\Delta x : \Delta y : \Delta z \approx 2 : 4 : 1$ , außerdem sind die Verhältnisse  $\Delta x[M(2)] : \Delta x[\text{O}(2)]$  bei  $\text{CeO}_{1.68}$  und bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  sehr ähnlich. Alle Verschiebungen sind also bei  $\text{CeO}_{1.68}$  und bei  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  bis auf einen Skalierungsfaktor  $\sim 1.4$  ungefähr gleich.

			$\text{CeO}_{1.68}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$
M(2)	24d	$\Delta x$	-0.0188	-0.0347	-0.0270
O(2)	48e	$\Delta x$	-0.0085	-0.003	-0.013
		$\Delta y$	-0.0179	-0.042	-0.027
		$\Delta z$	-0.0039	-0.004	-0.007

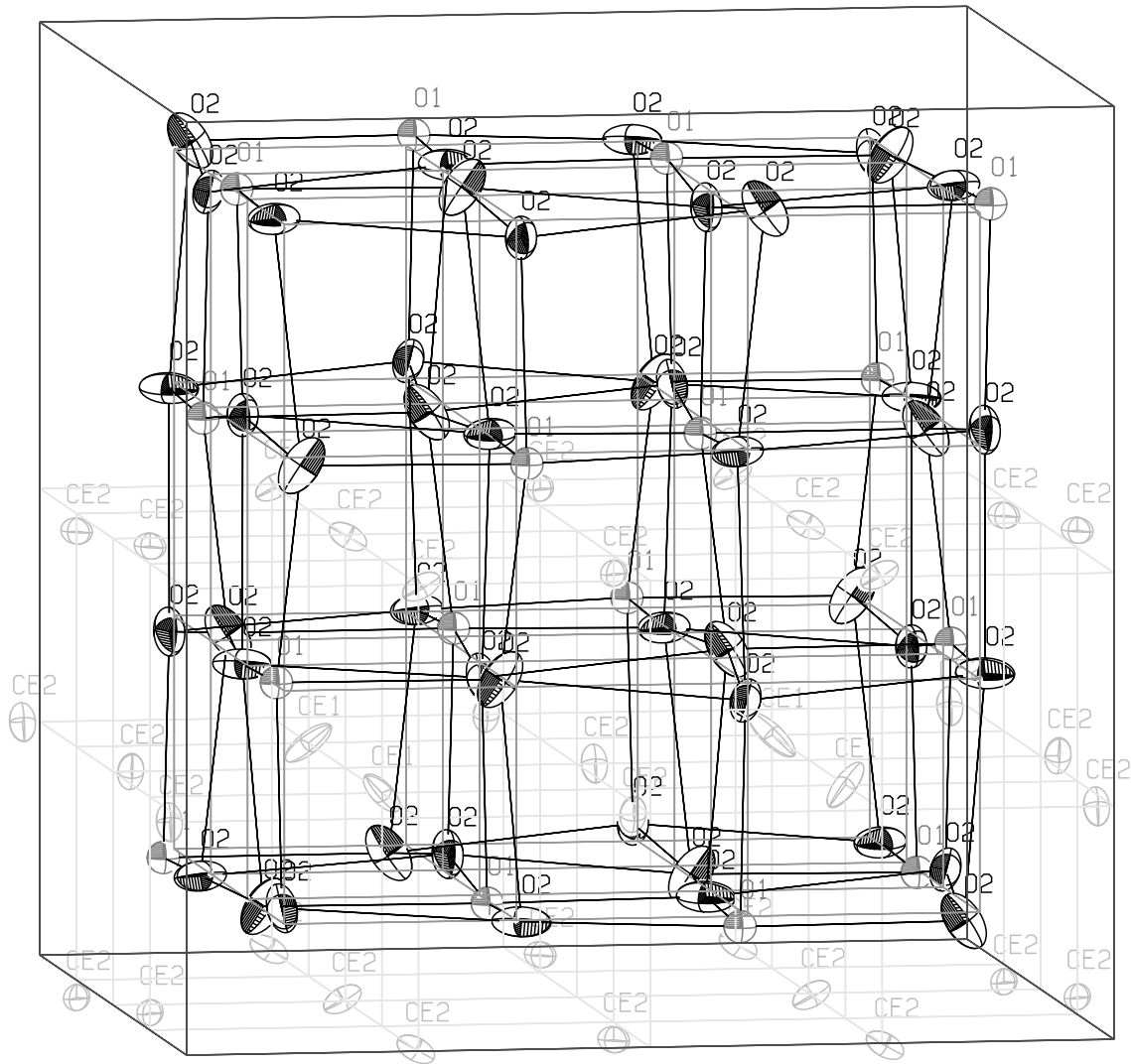
und Holmium ähnlich, bei Mangan aber deutlich kleiner. Außerdem kann die Gitterverzerrung bei  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hierbei eine Rolle spielen, denn  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ist laut neuerer Untersuchungen nicht kubisch [StR67].

Die Abbildung 3.3 zeigt eine Darstellung [ORTEP] der Elementarzelle von  $\text{CeO}_{1.68}$ . In Abbildung 3.4 ist ein Ausschnitt der Struktur dargestellt, welcher ein Stück der Kette teilbesetzter Sauerstofflagen O(1) in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung und dessen Umgebung im Detail zeigt. Deutlich ist eine Verschiebung der O(2)-Sauerstofflagen in Richtung auf die teilbesetzten O(1)-Positionen und eine Verschiebung der Ce(2)-Atomlagen weg von der O(1)-Position zu sehen, wie dies aufgrund der positiven elektrischen Ladung einer teilbesetzten Sauerstoffposition relativ zu einer vollbesetzten zu erwarten ist. Das in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung stark in die Länge gezogene Verteilungsellipsoid der Ce(1)-Atomlage zeigt an, daß diese Cer-Atome stark in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung verschoben werden, falls die eine der beiden in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung benachbarten O(1)-Positionen besetzt und die andere leer ist. Diese Verschiebung wird aufgrund der Abstoßung zwischen Leerstelle und Cer-Atom in Richtung auf die besetzte O(1)-Position erfolgen. Hierdurch wird das Sauerstoffatom, das diese O(1)-Position besetzt, in gleicher Richtung, also weg von der Ce(1)-Position, verschoben, was ebenfalls deutlich in Abbildung 3.4 zu sehen ist.

Das praktisch isotrope Ellipsoid der Atomlage O(1) deutet darauf hin, daß die meisten Sauerstoffatome, die sich auf einer O(1)-Position befinden, die gleiche atomare Umgebung haben, d.h. es scheint eine Nahordnung bei der Teilbesetzung dieser Atomlage vorhanden zu sein. Andernfalls wäre zu erwarten, daß dieses Ellipsoid, ähnlich wie bei Ce(1), deutlich in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung in die Länge gezogen ist.

Abbildung 3.5 zeigt die  $[1\ 1\ 1]$ -Projektion eines Ausschnitts aus der Struktur. Hier ist nochmals deutlich die Verschiebung der zu einer teilbesetzten O(1)-Position direkt benachbarten Sauerstoff- und Cer-Atome in Richtung auf bzw. weg von der O(1)-Position im Zentrum der Darstellung zu erkennen. Außerdem wird hier eine Verdrehung der Atomlagen mit der durch O(1) verlaufenden  $[1\ 1\ 1]$ -Achse als Drehachse sichtbar. Die innenliegenden O(2)-Atome sind in der Abbildung leicht gegen den Uhrzeigersinn, die außenliegenden O(2)-Atome deutlich im Uhrzeigersinn gegenüber den unverschobenen Positionen verdreht. Ebenso sind alle dargestellten Ce(2)-Positionen im Uhrzeigersinn verdreht.

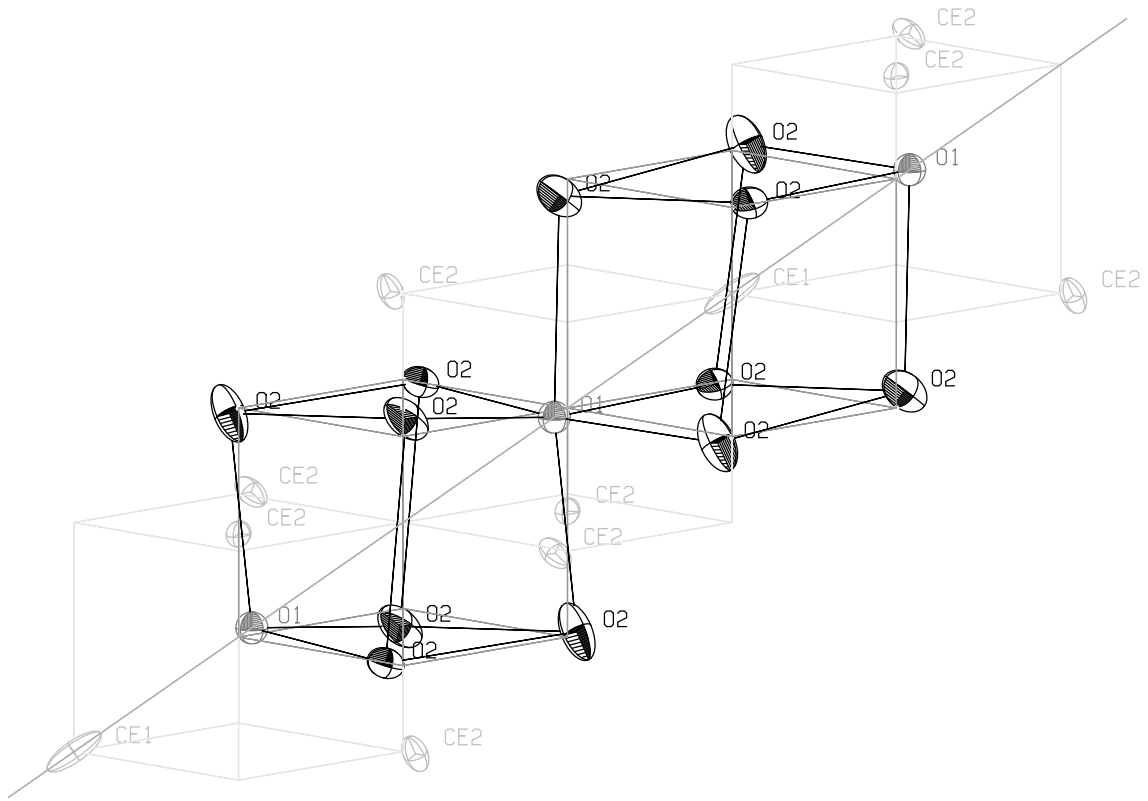
Abschließend sind in Tabelle 3.6 die interatomaren Abstände benachbarter Atome zu-



**Abbildung 3.3:** Die Elementarzelle von  $\text{CeO}_{1.68}$  (Verfeinerung A). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Cer-Atome nur in der unteren Hälfte der Elementarzelle gezeichnet. Die Sauerstofflage O(1) ist nur zu 39% besetzt. Die Auslenkungs-Ellipsoide zeigen den 50%-Wahrscheinlichkeitsbereich der statistischen Positionsverteilung der Atome. Die Linien in unterschiedlichen Graustufen geben hier und in den weiteren Abbildungen an:

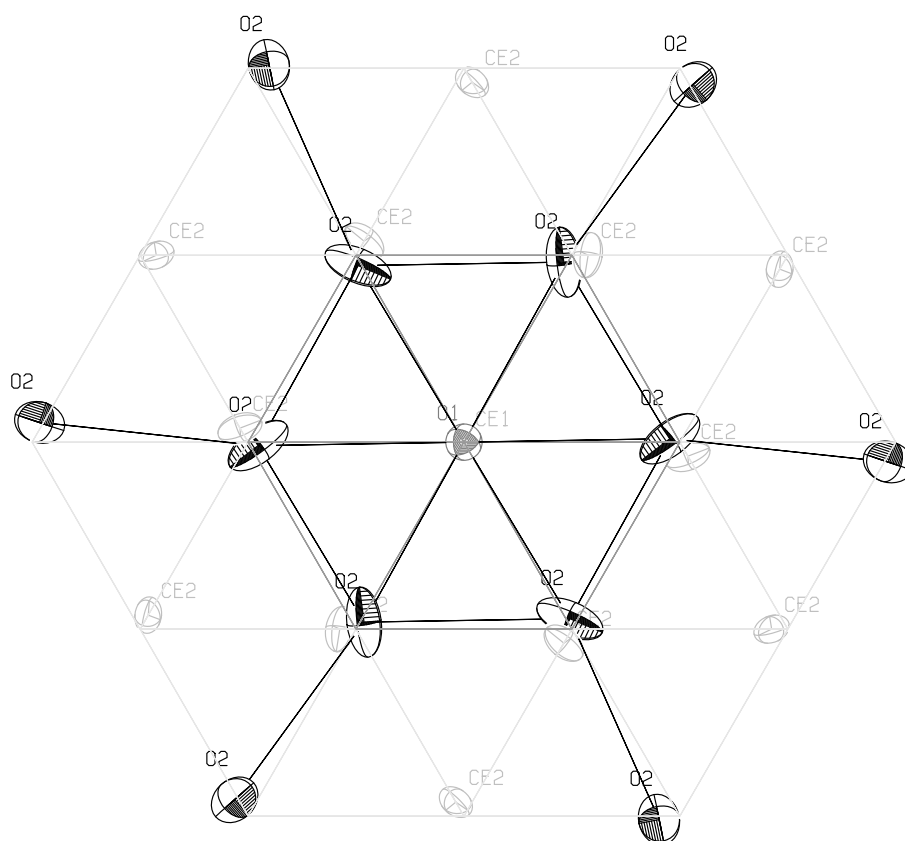
- Kanten der Elementarzelle ( $-0.5 \leq x, y, z \leq 0.5$ ),
- Sauerstoff-Untergitter der Fluoritstruktur (unverschobene O-Positionen),
- Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen (verschobene O-Positionen),
- Cer-Untergitter (unverschobene Ce-Positionen).





**Abbildung 3.4:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{CeO}_{1.68}$ . Dargestellt ist ein ‘Glieder’ der Kette teilbesetzter Sauerstofflagen O(1), die den Kristall in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung durchzieht. Dieses Glied besteht aus zwei aneinanderhängenden  $[1\ 1\ 1]$ -O(1)-Paaren, wobei sich in der Mitte des einen Paares ein Cer-Atom befindet (O(1)-Positionen  $(0.116, 0.116, 0.116)$  und  $(0.384, 0.384, 0.384)$ , Ce(1)-Position  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ) und die Mitte des anderen Paares leer ist (O(1)-Positionen  $(0.116, 0.116, 0.116)$  und  $(-0.116, -0.116, -0.116)$ ). Die Linie (—) zeigt die dreizählige Symmetrieachse in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung.

sammengestellt. Hier wird nochmals die Relaxation der zur teilbesetzten Position O(1) benachbarten Sauerstoffatome in Richtung auf O(1) und der benachbarten Cer-Atome weg von O(1) deutlich.



**Abbildung 3.5:**  $[111]$ -Projektion eines Ausschnitts aus der Struktur von  $\text{CeO}_{1.68}$ . Deutlich sind hier die radialen und die tangentialen Verschiebungskomponenten der zu O(1) benachbarten Atome bezüglich der durch die O(1)-Position verlaufenden  $[111]$ -Achse zu erkennen.

**Tabelle 3.6:** Interatomare Abstände benachbarter Atome bei  $\text{CeO}_{1.68}$  (Verfeinerung A). Die Multiplizitäten geben die Anzahl der äquivalenten Nachbarn an, in der Spalte von O(1) beinhalten sie die Teilbesetzung der Position. In den letzten beiden Spalten sind die über alle nächsten Cer- bzw. Sauerstoff-Nachbarn gemittelten Abstände angegeben. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebenen Standardabweichungen.

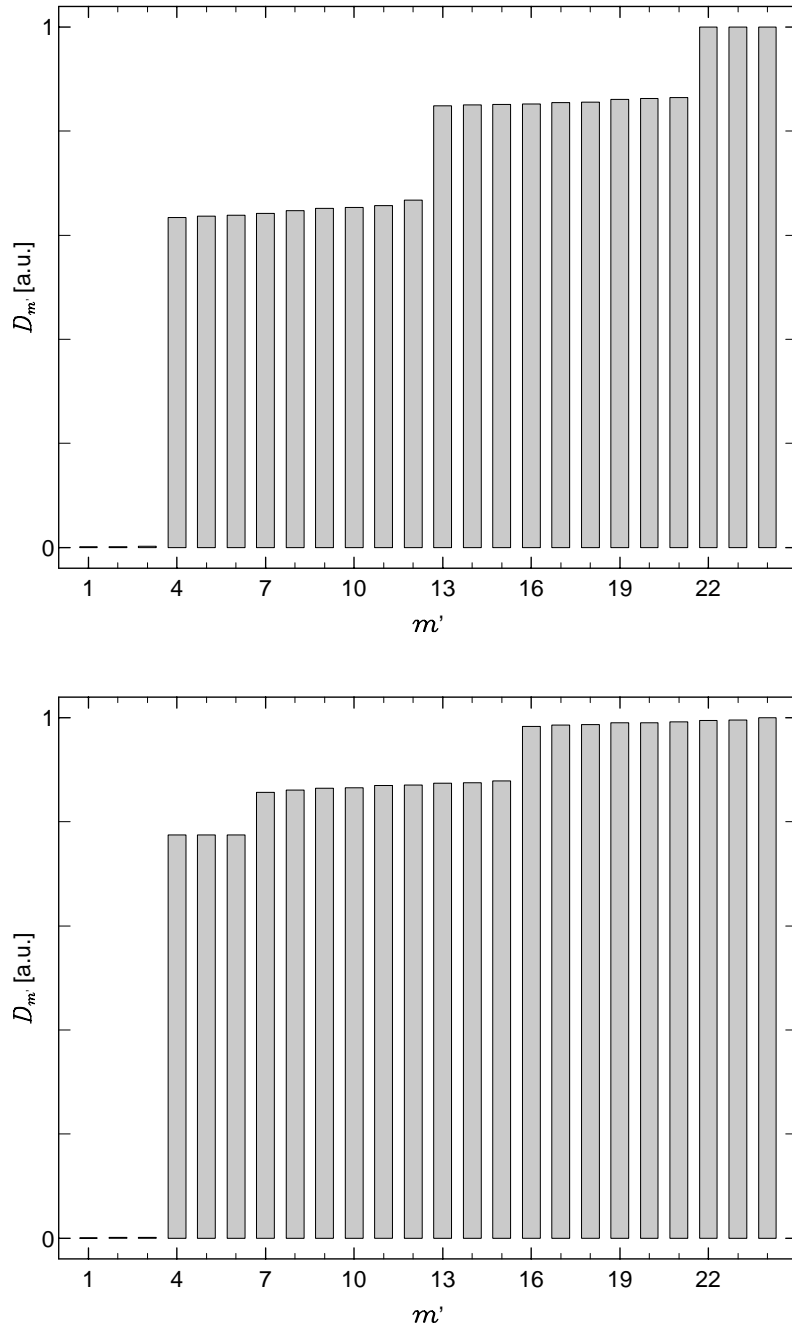
Zum Vergleich: Bei einer Fluoritstruktur mit entsprechender Gitterkonstante betragen die Atomabstände Ce–Ce 3.826 Å, Ce–O 2.343 Å und O–O 2.706 Å.

	interatomarer Abstand [Å]				{Multiplizität}	
	Ce(1)	Ce(2)	O(1)	O(2)	Ce	O
Ce(1)	— {0}	3.787(1) {6} 4.081(1) {6}	2.601(5) {0.8}	2.383(2) {6}	3.934(1)	2.408(2)
Ce(2)	3.787(1) {2} 4.081(1) {2}	3.792(1) {4} 4.087(2) {4}	2.470(2) {0.8}	2.348(2) {2} 2.400(2) {2} 2.433(2) {2}	3.938(1)	2.402(2)
O(1)	2.601(5) {1}	2.470(2) {3}	— {0}	2.593(3) {3} 2.694(3) {3}	2.503(3)	2.644(3)
O(2)	2.383(2) {1}	2.348(2) {1} 2.400(2) {1} 2.433(2) {1}	2.593(3) {0.4} 2.694(3) {0.4}	2.944(2) {2} 2.950(2) {2}	2.391(2)	2.896(2)

### 3.4 Die rhomboedrische Überstruktur bei $\text{CeO}_{1.698}$ und $\text{CeO}_{1.735}$

Bei den Proben  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$  wurden Überstrukturreflexe auf den Positionen  $\frac{h}{7} \frac{k}{7} \frac{l}{7}$  gefunden, deren Intensitäten mit der kubischen Symmetrie nicht vereinbar waren. Die Hauptstrukturreflexe zeigten im Rahmen der Diffraktometer-Auflösung keine Reflexaufspaltung, wobei aber die große Mosaikbreite der Probenkristalle von ca.  $1^\circ$  zu berücksichtigen ist.

Bei der Probe  $\text{CeO}_{1.735}$  wurden zu zwölf und bei  $\text{CeO}_{1.698}$  zu vier verschiedenen Reflextypen  $\{\frac{h}{7} \frac{k}{7} \frac{l}{7}\}$ , bei denen intensive Überstrukturreflexe gefunden worden waren, die Intensitäten jeweils aller 48 kubisch äquivalenter Reflexe gemessen und diese Daten, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ausgewertet. In Abbildung 3.6 sind die Inkonsistenzwerte  $D_{m'}$  für die verschiedenen Möglichkeiten der Zuordnung der Reflexe zu den Überstruktur-Domänentypen gemäß der Gleichungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, daß jeweils genau drei der 24 Reflexe eines Satzes kubisch äquivalenter Reflexe (nach Mittelung über die Friedel-Paare) einem Domänentyp zugeordnet werden können. Dies bedeutet, daß, abgesehen von der Inversionssymmetrie, nur die dreizählige Drehachse als Symmetrieelement erhalten bleibt, alle anderen kubischen Symmetrieeoperationen bilden nun unterschiedliche Domänentypen aufeinander ab. Die Anzahl der Domänentypen ergibt sich als Quotient der Anzahl kubisch äquivalenter Orientierungen geteilt durch die Anzahl äquivalenter Orientierungen der Überstrukturzelle zu acht. Die Zuord-



**Abbildung 3.6:** Inkonsistenzwerte  $D_{m'}$  (siehe Gleichungen 3.1 und 3.2) für die 24 Zuordnungsmöglichkeiten der Überstrukturreflexe auf kubisch äquivalenten Reflexlagen zu den angenommenen 24 triklinen Überstruktur-Domänentypen (willkürliche Einheiten). Oben:  $\text{CeO}_{1.698}$ , unten:  $\text{CeO}_{1.735}$ .

Da bei beiden Proben die Inkonsistenzwerte für  $m = 1, 2, 3$  im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null sind, können jeweils drei Reflexe eines Satzes dem gleichen Domänentyp zugeordnet werden. Somit handelt es sich nicht um eine triklin Struktur und 24 Domänentypen, sondern um ein rhomboedrische Struktur mit einer dreizähligen Symmetrieachse und um acht Orientierungsdomänentypen.

nung aller gemessenen Reflexintensitäten zu den einzelnen Domänentypen anhand der Inkonsistenzwerte  $D_{sm}$  (Gleichung 3.1) ermöglichte nun, unter der Voraussetzung, daß sich die Reflexe verschiedener Domänentypen nicht überlagern (diese Annahme stellte sich als berechtigt heraus, siehe Seite 34), zum einen die Berechnung der Volumenanteile der acht Domänentypen (siehe Tabelle 3.7) und zum anderen die Bestimmung der Elementarzelle mittels Reflexindizierung. Diese wurde mittels der Indizierungsfunktion des Diffraktometer-Steuerungsprogramms DIF4N durchgeführt, wobei alle Reflexe verwendet wurden, die dem Domänentyp mit dem größten Volumenanteil zugeordnet worden waren. Auf diesem Wege ergab sich eine rhomboedrische Überstruktur-Elementarzelle, die das siebenfache Volumen der primitiven Hauptstrukturzelle aufwies. Da die kubisch flächenzentrierte Zelle der Fluoritstruktur vier primitive Einheitszellen beinhaltet, ist das Volumen der Überstruktur-Elementarzelle folglich  $\frac{7}{4}$  mal so groß wie das Volumen der Fluoritzelle.

Zunächst war über die Verzerrung dieser rhomboedrischen Zelle gegenüber der Form, die sich aus der kubischen Hauptstruktur ergibt, noch nichts bekannt. Für diese unverzerrte Form läßt sich die Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$ , die die Orientierungsmatrix  $\mathbf{O}_H = (\mathbf{a}_H, \mathbf{b}_H, \mathbf{c}_H)$  der kubischen Hauptstruktur in die Orientierungsmatrix  $\mathbf{O}_{Ur} = (\mathbf{a}_{Ur}, \mathbf{b}_{Ur}, \mathbf{c}_{Ur})$  der rhomboedrischen Überstruktur (in rhomboedrischer Zellaufstellung) gemäß

$$\mathbf{O}_{Ur} = \mathbf{O}_H \cdot \mathbf{T}_r \quad (3.3)$$

überführt, sehr einfach angeben. Es gilt

$$\mathbf{T}_r = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ -1 & 1 & 2 \\ 2 & -1 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.4)$$

Entsprechend transformiert sich die reziproke Orientierungsmatrix  $\mathbf{O}^* = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$  gemäß

$$\mathbf{O}_{Ur}^* = \mathbf{O}_H^* \cdot \mathbf{T}_r^{-1t} , \quad (3.5)$$

wobei

$$\mathbf{T}_r^{-1t} = \frac{1}{7} \begin{pmatrix} 3 & 5 & -1 \\ -1 & 3 & 5 \\ 5 & -1 & 3 \end{pmatrix} . \quad (3.6)$$

**Tabelle 3.7:** Volumenanteile der acht Domänentypen der Überstruktur und deren Orientierungen. Zur Bezeichnung der Orientierungen ist jeweils die Richtung der dreizähligen Drehachse in den Koordinaten der Hauptstruktur sowie der Drehsinn (a,b — siehe hierzu auch Abbildung 3.7) der Überstrukturzelle angegeben, wobei die Orientierung des Domänentyps mit dem größten Volumenanteil als  $[111]_a$  und die Richtung der zweiten in der Liste erscheinenden Drehachse als  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  festgelegt wurde. Bei  $\text{CeO}_{1.698}$  wurden zwei Domänentypen mit nahezu gleich großen Volumenanteilen beobachtet, bei  $\text{CeO}_{1.735}$  hingegen lag ein dominanter Domänentyp vor.

$\text{CeO}_{1.698}$	Volumen-%	35.6	34.4	19.3	7.3	2.7	0.4	0.2	0.1
	Orientierung	$[111]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$
$\text{CeO}_{1.735}$	Volumen-%	69.0	12.9	9.2	4.2	1.4	1.2	1.1	1.0
	Orientierung	$[111]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_b$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_a$

Die Reflexindizes  $\mathbf{h}^t = (h, k, l)$  transformieren sich somit gemäß

$$\mathbf{h}_{\text{Ur}} = \mathbf{T}_r^t \mathbf{h}_H \quad (3.7)$$

und die Ortskoordinaten  $\mathbf{x}^t = (x, y, z)$  gemäß

$$\mathbf{x}_{\text{Ur}} = \mathbf{T}_r^{-1} \mathbf{x}_H \quad (3.8)$$

Die Richtung der dreizähligen Achse dieses Domäentyps ist die  $[111]$ -Richtung der Hauptstruktur, denn es gilt  $(1, 1, 1)_{\text{Ur}}^t = \mathbf{T}_r^{-1} \cdot (1, 1, 1)_H^t$ . Die Transformationsmatrizen für die anderen sieben Domäentypen ergeben sich aus  $\mathbf{T}_r$  durch Vorzeichenänderungen und Permutationen der Matrixzeilen und -spalten.

Die Gitterkonstante  $a_{\text{Ur}}$  und der Winkel  $\alpha_{\text{Ur}}$  der unverzerrten rhomboedrischen Zelle sind

$$a_{\text{Ur}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot a_H \quad \text{und} \quad \alpha_{\text{Ur}} = \arccos\left(-\frac{1}{6}\right) \approx 99.594^\circ \quad (3.9)$$

Für die hexagonale Aufstellung der Überstrukturzelle gelten die Transformationsmatrizen

$$\mathbf{T}_h = \mathbf{T}_r \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 3 & 2 \\ -2 & -1 & 2 \\ 3 & -2 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

und

$$\mathbf{T}_h^{-1t} = \mathbf{T}_r^{-1t} \cdot \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} 2 & 10 & 7 \\ -10 & -8 & 7 \\ 8 & -2 & 7 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

die unverzerrten Gitterparameter sind

$$a_{\text{Uh}} = \sqrt{\frac{7}{2}} \cdot a_H \quad \text{und} \quad c_{\text{Uh}} = \sqrt{3} \cdot a_H \quad (3.12)$$

In Tabelle 3.8 sind die Reflexe, die zur Bestimmung der Elementarzellen verwendet wurden, zusammengestellt. Zur Veranschaulichung der Lage der Überstrukturzelle bezüglich des Hauptstrukturgitters sei auf Abbildung 3.7 verwiesen.

Anhand der Transformationsmatrizen für die acht Domäentypen läßt sich leicht feststellen, daß sich im Falle dieser Überstruktur die Überstrukturreflexe verschiedener Domäentypen nicht überlappen. Somit war es problemlos möglich, die genauen Positionen und die Intensitäten der Überstrukturreflexe des Domäentyps mit dem größten Volumenanteil störungsfrei zu messen.

Bei beiden Proben wurden 186 stärkere Überstrukturreflexe dieses Domäentyps mittels ‘double steps’ zentriert und aus den Reflexpositionen die Gitterkonstanten der Überstrukturzelle ermittelt. Tabelle 3.9 zeigt die Ergebnisse. Die Abweichung von der unverzerrten Zellform, also die Deformation der kubischen Zelle, ist zwar gering, dennoch ist die tatsächliche Zelle signifikant in  $[111]$ -Richtung in die Länge gezogen.

Berechnet man aus diesen Gitterparametern die Gitterkonstante der mittleren kubischen Hauptstruktur, so ergibt sich  $a_H$  zu  $5.5408(10)$  Å bzw.  $5.5345(10)$  Å für die Proben  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$ , für die Sauerstoffgehalte ergibt sich dann unter Verwendung der Daten von Ray et al. [Ray75b] (siehe Abschnitt 2.2)  $y = 1.703(2)$  bzw.  $1.720(2)$ . Dies legt nahe, daß

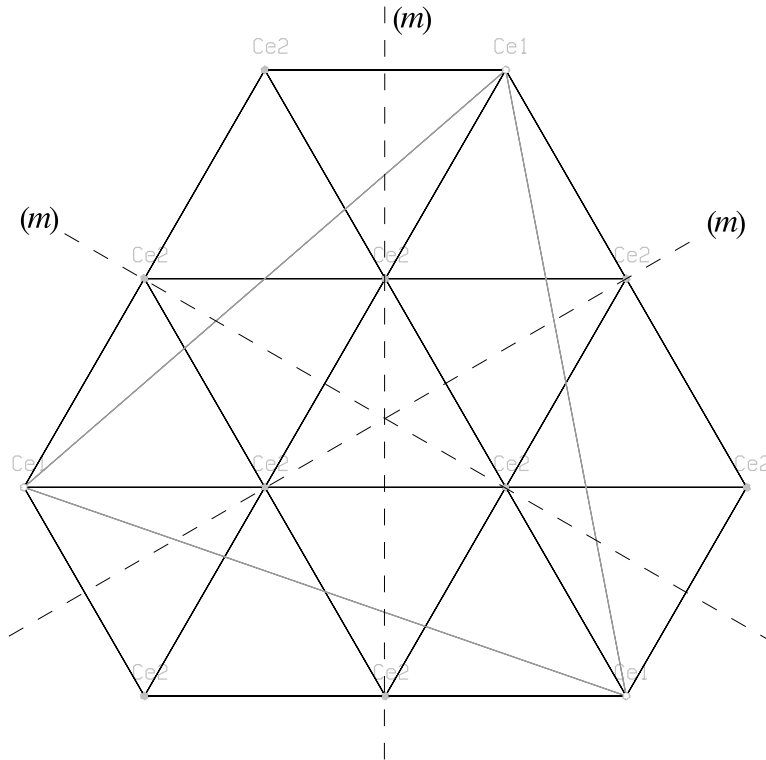
$h'_H$	$k'_H$	$l'_H$	$h_{Ur}$	$k_{Ur}$	$l_{Ur}$	$\text{CeO}_{1.735}$	$\text{CeO}_{1.698}$
$\bar{3}$	15	9	0	0	3	×	
$\bar{4}$	20	12	0	0	4	×	
$\bar{8}$	12	10	0	$\bar{1}$	3	×	×
$\bar{12}$	4	8	0	$\bar{2}$	2	×	×
$\bar{20}$	16	18	0	$\bar{3}$	5	×	
$\bar{22}$	$\bar{2}$	10	0	$\bar{4}$	2	×	
$\bar{26}$	$\bar{10}$	8	0	$\bar{5}$	1	×	
6	12	10	1	1	2	×	×
$\bar{6}$	16	18	1	$\bar{1}$	4	×	
$\bar{2}$	24	6	$\bar{1}$	1	4	×	
$\bar{10}$	8	16	1	$\bar{2}$	3		×
6	26	$\bar{4}$	$\bar{2}$	3	3	×	
29	$\bar{5}$	$\bar{3}$	2	4	$\bar{3}$	×	

**Tabelle 3.8:** Liste der Reflex-typen, die zur Bestimmung der Zellsymmetrie und -geometrie bei  $\text{CeO}_{1.735}$  und  $\text{CeO}_{1.698}$  verwendet wurden. Angegeben sind sowohl die Hauptstrukturindizierungen  $\mathbf{h}'_H = 7 \cdot \mathbf{h}_H$  als auch die rhomboedrischen Überstrukturindizierungen  $\mathbf{h}_{Ur}$ .

**Tabelle 3.9:** Gitterparameter der Überstrukturzellen von  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$ , bestimmt mittels ‘double steps’ von 186 stärkeren Überstrukturreflexen des Domänen-typs mit dem größten Volumenanteil. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse von Ray und Cox [Ray75a] sowie die berechneten unverzerrten Gitterparameter aufgeführt. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die Standardabweichungen. (Die hexagonalen Gitterparameter ergeben sich aus den rhomboedrischen gemäß  $a_{Uh} = 2a_{Ur} \sin \frac{\alpha}{2}$  und  $c_{Uh} = a_{Ur} \sqrt{9 - 12 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}$ .)

		$\text{CeO}_{1.698}$	$\text{CeO}_{1.735}$	Ray & Cox	unverzerrt
rhomboedrische	$a_{Ur}$ [Å]	6.785(1)	6.778(1)	6.80	
Aufstellung	$\alpha_{Ur}$ [°]	99.42(1)	99.42(2)	99.4	99.594
hexagonale	$a_{Uh}$ [Å]	10.351	10.339	10.37	
Aufstellung	$c_{Uh}$ [Å]	9.638	9.628	9.67	
	$c_{Uh}/a_{Uh}$	0.9311	0.9312	0.932	0.9258

beide Proben geringe Anteile einer benachbarten Phase enthalten, und zwar die Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  einen Anteil der nächstfolgenden stärker reduzierten Phase, vermutlich  $\text{CeO}_{1.68}$ , und  $\text{CeO}_{1.735}$  einen Anteil der nächsten stärker oxidierten Phase, vermutlich  $\text{CeO}_{1.79}$  (siehe Abschnitt 6). Diese Beimischungen müssen allerdings so gering sein, daß die Reflexe dieser Phasen bei der Reflexsuche nicht gefunden wurden. Geht man davon aus, daß die Zusammensetzungen  $y = 1.703$  und  $1.720$  wegen der Koexistenz jeweils einer benachbarten Phase die jeweilige Grenze des Homogenitätsbereichs angeben, so läßt sich hieraus auf eine Homogenitätsbreite der gefundenen rhomboedrischen Phase von  $\Delta y \approx 0.017(4)$  schließen, wobei die Lage der Mitte des Homogenitätsbereichs weniger genau angegeben werden kann, da der Absolutfehler der  $y$ -Werte deutlich größer sein wird als der Relativfehler.



**Abbildung 3.7:** Veranschaulichung der Orientierung der Überstrukturzelle bezüglich des Hauptstrukturgitters. Die  $[111]$ -Achse, die die gemeinsame dreizählige Drehachse von Hauptstruktur und Überstruktur darstellt, steht senkrecht auf der Bildebene. Das kleine Dreieck in der Mitte (—) wird aufgespannt durch die Cer-Atome auf den Hauptstrukturpositionen  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  und  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , also durch die Endpunkte der Basisvektoren der rhomboedrischen, primitiven Hauptstrukturzelle. Das große Dreieck (—) wird aufgespannt durch die Endpunkte der Basisvektoren der rhomboedrischen Überstruktur. Die Höhen der Einheitsrhomboeder der primitiven Hauptstruktur und der Überstrukturzelle, also die Länge der jeweiligen  $(1, 1, 1)$ -Vektoren, sind gleich. Somit ergibt sich das Verhältnis ihrer Volumina allein aus dem Verhältnis der Flächen der beiden dargestellten Dreiecke, das sich durch Abzählen der Flächenstücke leicht als  $1 : 7$  erkennen läßt.

Diese Abbildung zeigt weiter, wie Zwillingsdomänen mit gleicher  $[111]$ -Achse, aber unterschiedlichem Drehsinn ( $[111]_a$  und  $[111]_b$ ) zueinander orientiert sind: Die jeweils andere Orientierung ergibt sich durch Spiegelung der Überstrukturzelle an einer der Symmetrieebenen (m) der Hauptstruktur.

Die Intensitäten der Überstrukturreflexe wurden bei beiden Proben gemessen. Tabelle 3.10 zeigt eine Zusammenstellung der Daten zu diesen Messungen. Tabelle A.2 enthält eine Liste aller an der Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  gemessenen Intensitäten symmetrisch unabhängiger Überstrukturreflexe. Die Strukturverfeinerungen wurden mittels SHELXL-97 [SHELX] durchgeführt, als Ausgangspunkt wurden hierbei die in die Überstrukturzelle transformierten Atomlagen von  $\text{CeO}_2$  verwendet. Die Raumgruppe der Überstruktur ist  $R\bar{3}$  (Nr. 148



**Tabelle 3.10:** Daten zu den Messungen der Überstrukturreflexintensitäten an der rhomboedrischen Überstruktur bei den Proben  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$ .

	$\text{CeO}_{1.698}$	$\text{CeO}_{1.735}$
Volumen der Probe   des Domänentyps [ $\text{mm}^3$ ]	37   13	53   36
Wellenlänge der Neutronen [ $\text{\AA}$ ]	1.24	1.24
$2\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]	110	110
Gesamtzahl der gemessenen Überstrukturreflexe	1356	2607
symmetrisch unabhängige Überstrukturreflexe	407	407
$R_{\text{int}}$	0.0618	0.0662
$R_\sigma$	0.0604	0.0437

der International Tables for Crystallography [ITC87]). Tabelle 3.11 zeigt die Resultate der Strukturverfeinerungen für beide Proben, sowohl in rhomboedrischer als auch in hexagonaler Aufstellung. Diese Phase von  $\text{CeO}_y$  wurde bereits von Ray und Cox 1975 bei der Untersuchung eines Einkristalls sowie einer Pulverprobe mittels Neutronenstreuung gefunden und ist seitdem als  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  bekannt [Ray75a]. Die damalige Einkristall-Messung basierte jedoch auf einem weitaus geringeren Datensatz (69 nicht äquivalente Überstrukturreflexe bei 1.185  $\text{\AA}$ , 21 bei 2.37  $\text{\AA}$ ) als die hier beschriebenen Messungen und sie wurde auch nur mit isotropen Auslenkungsfaktoren ausgewertet. Zum Vergleich sind die von Ray und Cox gefundenen Gitter- und Lageparameter ebenfalls in den Tabellen 3.9 und 3.11 aufgeführt.

Der Vergleich der Resultate für  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$  zeigt nur sehr geringe Abweichungen bei den Lageparametern, aber zum Teil erhebliche Unterschiede bei den mittleren quadratischen Auslenkungen. Dies wird auf Seite 42 diskutiert. Die von Ray und Cox bestimmten Lageparameter wurden im wesentlichen bestätigt, die beobachteten Abweichungen werden angesichts des limitierten Datensatzes, der Ray und Cox zur Verfügung stand, nicht weiter diskutiert.

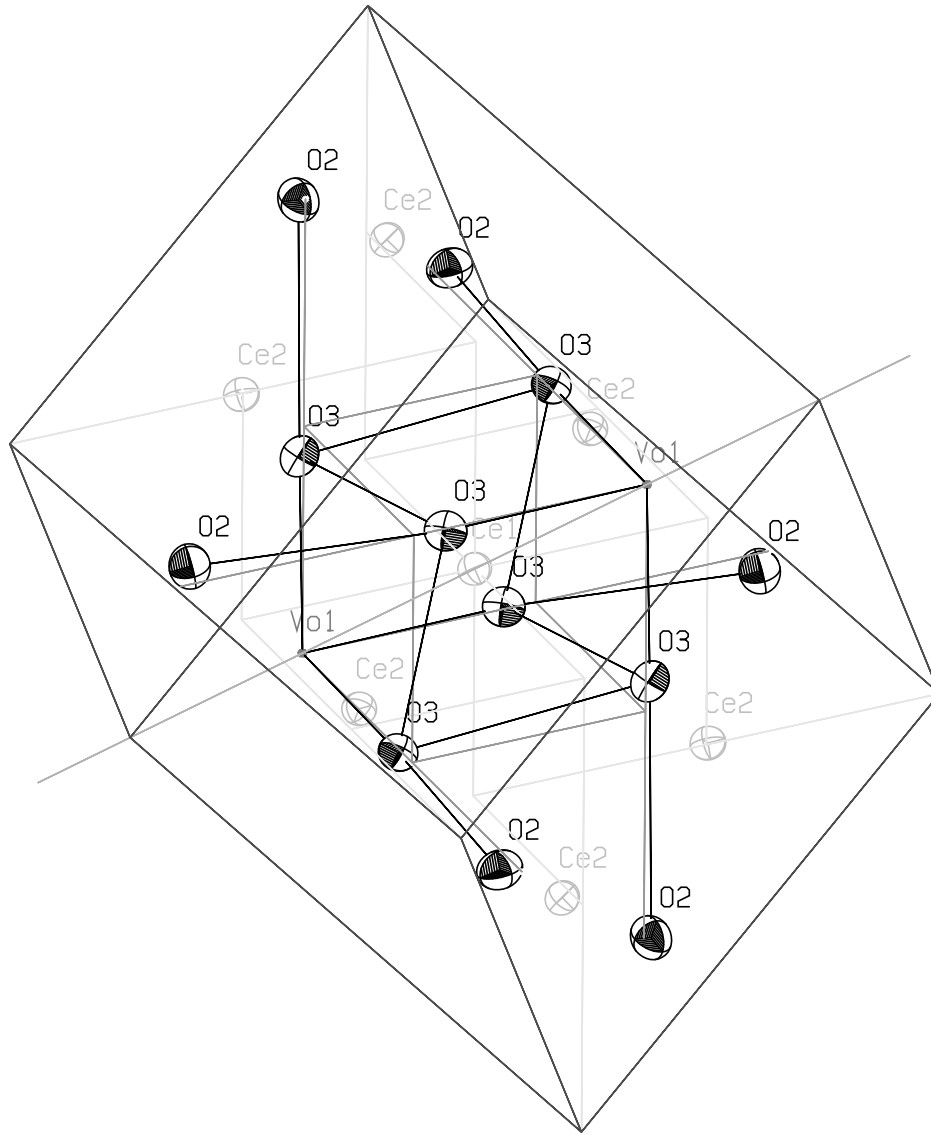
Bei den Strukturverfeinerungen, deren Ergebnisse in Tabelle 3.11 aufgeführt sind, wurden die Sauerstoffbesetzungen der Atomlagen O(2) und O(3) mit 100% fest vorgegeben. Zur Überprüfung durchgeführte Verfeinerungsrechnungen mit variablen Sauerstoffbesetzungen ergaben hierfür bei  $\text{CeO}_{1.698}$  die Werte  $(105 \pm 3)\%$  und  $(104 \pm 3)\%$  und bei  $\text{CeO}_{1.735}$   $(97 \pm 4)\%$  für beide Besetzungen, es gibt also keinen Hinweis auf Sauerstoffleerstellen auf diesen Positionen. Ebenso konnte weder bei  $\text{CeO}_{1.698}$  noch bei  $\text{CeO}_{1.735}$  eine Teilbesetzung der Position  $\text{V}_\text{O}(1)$  nachgewiesen werden.

In Abbildung 3.8 ist die Elementarzelle von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , wie sie sich aus den Atomparametern von  $\text{CeO}_{1.698}$  ergibt, dargestellt. Abbildung 3.9 zeigt ein Stück der Kette unbesetzter  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Positionen in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung und Abbildung 3.10 zeigt die  $[1\ 1\ 1]$ -Projektion eines Ausschnitts aus der  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ -Struktur, analog zu den Abbildungen 3.4 und 3.5 bei der Struktur von  $\text{CeO}_{1.68}$ . Der Vergleich der entsprechenden Abbildungen zeigt, daß die Atomverschiebungen bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und bei  $\text{CeO}_{1.68}$  ausgesprochen ähnlich sind. In den  $[1\ 1\ 1]$ -Projektionen ist gut zu erkennen, daß die radialen Verschiebungen der zu einer  $\text{V}_\text{O}(1)$ - bzw. O(1)-Position nächstbenachbarten Sauerstoff- und Cer-Atome bei  $\text{CeO}_{1.68}$  geringer sind als bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , was aufgrund der Teilbesetzung der Position O(1) bei  $\text{CeO}_{1.68}$  zu erwar-

**Tabelle 3.11:** Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für die Messungen an den Proben CeO<sub>1.698</sub> und CeO<sub>1.735</sub> (Phase Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub>), sowohl in rhomboedrischer als auch in hexagonaler Aufstellung. Zum Vergleich sind außerdem die Ergebnisse der Messungen von Ray und Cox [Ray75a] und die unverschobenen Atompositionen in CeO<sub>2</sub><sup>a)</sup>, dargestellt in der Überstrukturzelle, angegeben. Die Besetzungen der Atomlagen sind in der Spalte ‘Bes.’ aufgeführt. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebene Standardabweichungen.

Atom	Pos.	Bes.	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
Probe CeO <sub>1.698</sub> , rhomboedrische Aufstellung:											
Ce(1)	1a	100	0	0	0	0.014(1)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.003(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
Ce(2)	6f	100	0.1388(2)	0.6038(4)	0.3011(2)	0.015(1)	0.014(1)	0.015(1)	0.003(1)	0.004(1)	0.004(1)
VO(1)	2c	0	(0.25)	(x)	(x)						
O(2)	6f	100	0.4327(2)	0.5840(2)	0.1772(2)	0.021(1)	0.027(1)	0.020(1)	0.002(1)	0.004(1)	0.007(1)
O(3)	6f	100	0.9375(2)	0.3162(2)	0.0696(2)	0.020(1)	0.017(1)	0.022(1)	0.004(1)	0.005(1)	0.005(1)
hexagonale Aufstellung:											
Ce(1)	3a	100	0	0	0	0.013(1)	$U_{11}$	0.015(2)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
Ce(2)	18f	100	0.4108(2)	0.1242(2)	-0.0146(2)	0.014(1)	0.014(1)	0.016(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.007(1)
VO(1)	6c	0	(0.0)	(0.0)	(0.75)						
O(2)	18f	100	0.4459(1)	0.1473(1)	0.7313(2)	0.024(1)	0.026(1)	0.022(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.016(1)
O(3)	18f	100	0.4582(2)	0.1630(1)	0.2256(2)	0.018(1)	0.018(1)	0.021(1)	-0.001(1)	-0.003(1)	0.008(1)
$R1 = 0.0382$ , $wR2 = 0.0896$ für 312 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ; $R1 = 0.0647$ , $wR2 = 0.0962$ , $Goof = 1.040$ für alle 407 Reflexe											
Probe CeO <sub>1.735</sub> , rhomboedrische Aufstellung:											
Ce(1)	1a	100	0	0	0	0.021(1)	$U_{11}$	$U_{11}$	0.012(1)	$U_{23}$	$U_{23}$
Ce(2)	6f	100	0.1388(2)	0.6035(5)	0.3012(3)	0.020(2)	0.018(1)	0.021(1)	0.010(1)	0.012(1)	0.011(1)
VO(1)	2c	0	(0.25)	(x)	(x)						
O(2)	6f	100	0.4327(3)	0.5841(3)	0.1773(2)	0.029(1)	0.033(1)	0.026(1)	0.010(1)	0.012(1)	0.015(1)
O(3)	6f	100	0.9374(2)	0.3163(2)	0.0696(2)	0.026(1)	0.023(1)	0.028(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.012(1)
hexagonale Aufstellung:											
Ce(1)	3a	100	0	0	0	0.011(1)	$U_{11}$	0.032(2)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
Ce(2)	18f	100	0.4110(3)	0.1243(3)	-0.0145(3)	0.012(1)	0.011(1)	0.030(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.005(1)
VO(1)	6c	0	(0.0)	(0.0)	(0.75)						
O(2)	18f	100	0.4460(2)	0.1473(1)	0.7314(2)	0.023(1)	0.023(1)	0.039(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.014(1)
O(3)	18f	100	0.4581(2)	0.1630(2)	0.2255(2)	0.016(1)	0.017(1)	0.036(1)	-0.000(1)	-0.002(1)	0.007(1)
$R1 = 0.0522$ , $wR2 = 0.1295$ für 316 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ; $R1 = 0.0739$ , $wR2 = 0.1370$ , $Goof = 1.092$ für alle 407 Reflexe											
Ray und Cox [Ray75a], hexagonale Aufstellung:											
Ce(1)	3a	100	0	0	0	isotrop: $U = 0.008$					
Ce(2)	18f	100	0.4135	0.1258	-0.0134	0.007					
VO(1)	6c	0	(0.0)	(0.0)	(0.75)						
O(2)	18f	100	0.4445	0.1473	0.7315	0.017					
O(3)	18f	100	0.4572	0.1629	0.2284	0.015					
$R2 = 0.085$ , $wR2 = 0.14$											
CeO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> , rhomboedrische Aufstellung:											
Ce(1)	1a	100	0	0	0	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$
Ce(2)	6f	100	$\frac{1}{7}$	$\frac{4}{7}$	$\frac{2}{7}$	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$
O(1)	2c	100	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$
O(2)	6f	100	$\frac{13}{28}$	$\frac{17}{28}$	$\frac{5}{28}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$
O(3)	6f	100	$\frac{25}{28}$	$\frac{9}{28}$	$\frac{1}{28}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$	$\frac{1}{5}U_{11}$
hexagonale Aufstellung:											
Ce(1)	3a	100	0	0	0	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
Ce(2)	18f	100	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{7}$	0	0.004	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
O(1)	6c	100	0	0	$\frac{3}{4}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
O(2)	18f	100	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{3}{4}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
O(3)	18f	100	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{4}$	0.006	$U_{11}$	$U_{11}$	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$

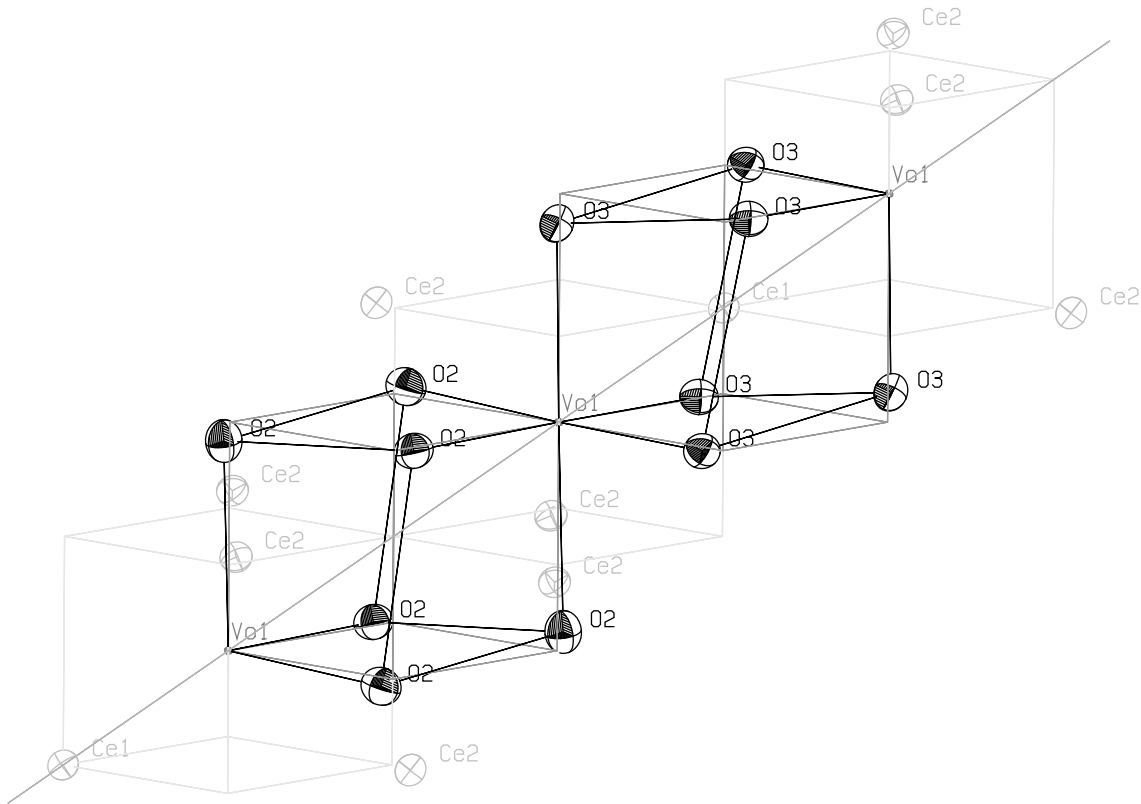
<sup>a)</sup>Die Angaben für CeO<sub>2</sub> beziehen sich auf die unverzerrte Zellgeometrie. Die  $U_{ij}$  wurden mittels Neutronenbeugung an einem CeO<sub>2</sub>-Einkristall am SV28 bestimmt (siehe Abschnitt 2).



**Abbildung 3.8:** Die Elementarzelle von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ . Die Sauerstofflage  $\text{V}_\text{O}(1)$  ist unbesetzt. Die Auslenkungs-Ellipsoide zeigen den 50%-Wahrscheinlichkeitsbereich der statistischen Positionsverteilung der Atome. Die Linien in unterschiedlichen Graustufen geben hier und in den weiteren Abbildungen an:

- Kanten der Elementarzelle ( $-0.5 \leq x, y, z \leq 0.5$ ),
- Sauerstoff-Untergitter der Fluoritstruktur (unverschobene O-Positionen),
- Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen (verschobene O-Positionen),
- Cer-Untergitter (unverschobene Ce-Positionen),
- dreizählige Symmetrieachse in  $[111]$ -Richtung.

(Die Sauerstoff- und Cer-Untergitter sind entsprechend der Verzerrung des Überstruktur-Rhomboeders geringfügig deformiert.)



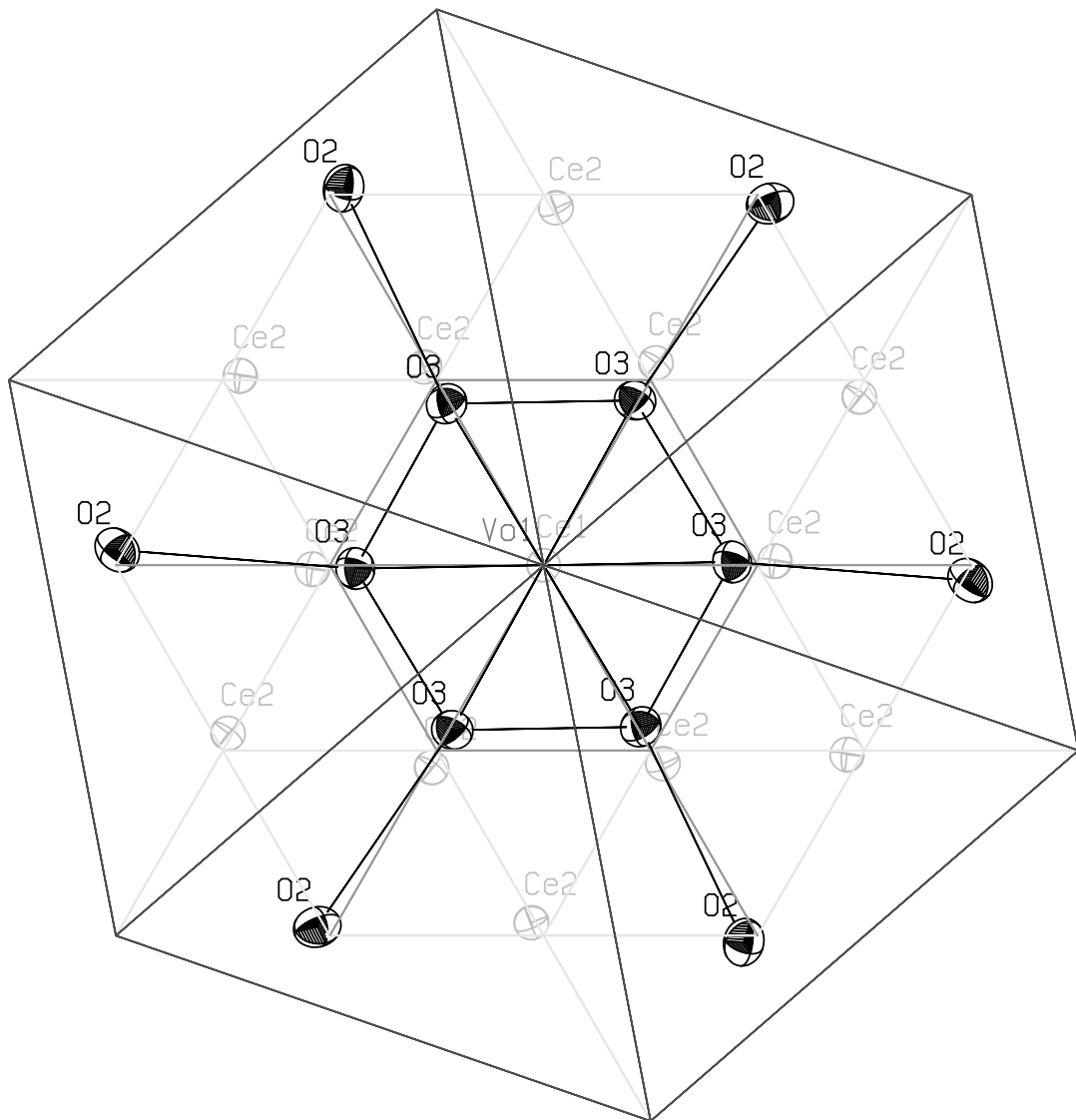
**Abbildung 3.9:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ . Dargestellt ist ein ‘Glied’ der Kette unbesetzter Atomlagen  $\text{V}_\text{O}(1)$ , bestehend aus zwei aneinanderhängenden  $[1\ 1\ 1]$ - $\text{V}_\text{O}(1)$ -Paaren, eines mit und eines ohne ein Cer-Atom in der Mitte. ( $\text{V}_\text{O}(1)$ -Positionen  $(-0.25, -0.25, -0.25)$ ,  $(0.25, 0.25, 0.25)$  und  $(0.75, 0.75, 0.75)$ ,  $\text{Ce}(1)$ -Position  $(0, 0, 0)$ ).

ten war. Die Verdrehungen der Sauerstoffatome bezüglich der  $[1\ 1\ 1]$ -Achse sind ebenfalls in beiden Phasen sehr ähnlich, die nächsten Cer-Nachbarn der  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Position sind bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  allerdings leicht gegen den Uhrzeigersinn verdreht, im Gegensatz zu der Situation bei  $\text{CeO}_{1.68}$ .

Der wesentlichste Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht darin, daß die Lagen verschiedener  $[1\ 1\ 1]$ - $\text{O}(1)$ -Ketten (bzw. - $\text{V}_\text{O}(1)$ -Ketten) zueinander unterschiedlich sind. Während in  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  alle Ketten parallel zueinander verlaufen, existieren in  $\text{CeO}_{1.68}$  vier verschiedene Richtungen, in denen  $[1\ 1\ 1]$ - $\text{O}(1)$ -Ketten verlaufen, entsprechend den vier Richtungen dreizähliger Symmetrieachsen. Diese Ketten kreuzen sich jedoch nicht.

Desweiteren ist bemerkenswert, daß bei  $\text{CeO}_{1.68}$  die  $\text{O}(1)$ -Paare alle von Sauerstoffatomen des gleichen Lagetyps  $\text{O}(2)$  umgeben werden, unabhängig davon, ob es sich um ein Paar mit oder ohne Cer-Atom in der Mitte handelt. Bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  hingegen werden  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Paare mit einem Cer-Atom von  $\text{O}(3)$ - und Paare, ohne ein Cer-Atom von  $\text{O}(2)$ -Sauerstofflagen umgeben (siehe die Abbildungen 3.4 und 3.9).

Die  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Paare sind auch verantwortlich für die Streckung des Gitters in  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung. Zum einen tritt bei diesen Paaren der kürzeste Abstand zweier Sauerstoffleer-



**Abbildung 3.10:**  $[111]$ -Projektion eines Ausschnitts aus der Struktur von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ . Diese Projektion zeigt deutlich die radialen und die tangentialen Verschiebungskomponenten der zu einer  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Leerstelle benachbarten Atome bezüglich der durch die  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Position verlaufenden  $[111]$ -Achse.

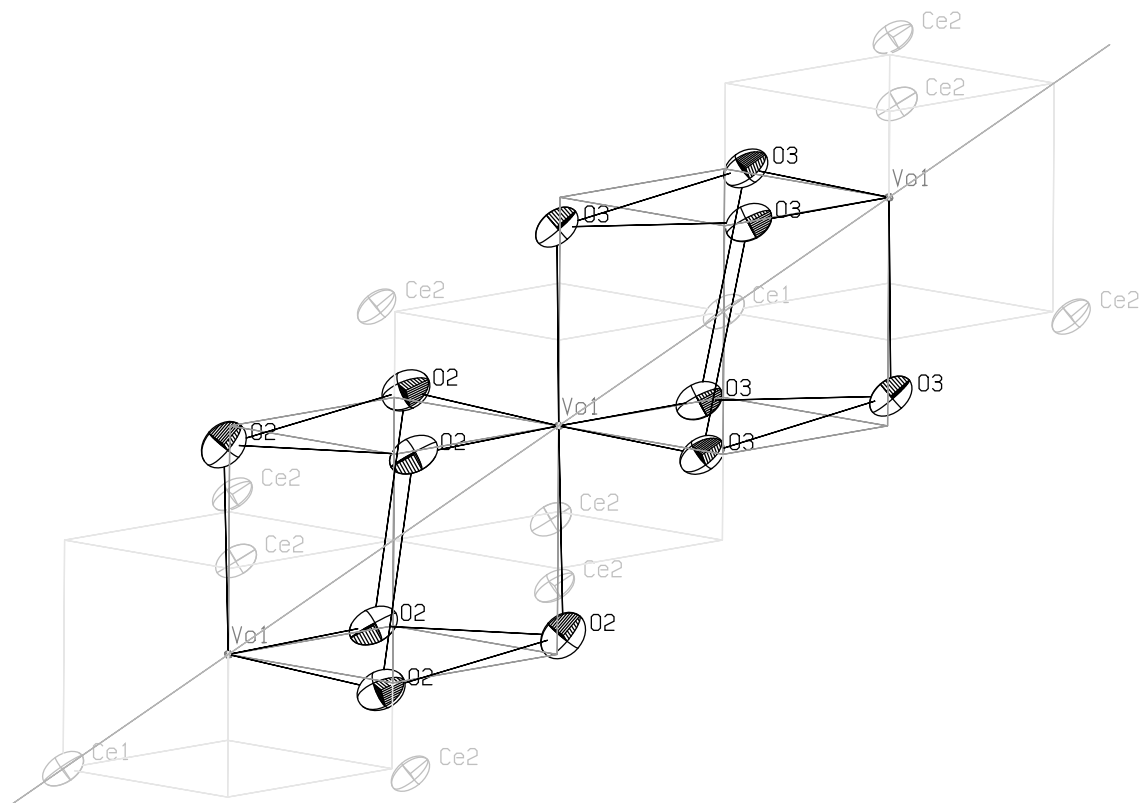
stellen in der Struktur auf (siehe Tabelle 3.22), die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Leerstellen sind hier also am größten, zum anderen führt die parallele Anordnung all dieser Paare dazu, daß die Abstoßungskräfte alle in der gleichen Richtung wirken und sich nicht, wie im Falle von  $\text{CeO}_{1.68}$ , in der Summe kompensieren.

Die für  $\text{CeO}_{1.698}$  ermittelten Auslenkungs-Ellipsoide sind für alle Atomlagen nahezu isotrop, jedoch viel größer als bei  $\text{CeO}_2$  (siehe Tabelle 3.11), was darauf hindeutet, daß bei  $\text{CeO}_{1.698}$  im Vergleich zu  $\text{CeO}_2$  erheblich stärkere Störungen der Struktur vorhanden sind. Dies können sowohl statische Atomverschiebungen als auch dynamische Störungen durch

schnelles Springen von Elektronen zwischen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  sein, wie bereits im Falle von  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  diskutiert wurde [Zha93]. Die nahezu isotrope Form aller Ellipsoide spiegelt wider, daß bei  $\text{CeO}_{1.698}$  im Gegensatz zu  $\text{CeO}_{1.68}$  keine signifikant teilbesetzte Sauerstofflage, also keine erhebliche Fehlordnung, vorhanden ist.

Bei der zweiten Probe mit  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ -Struktur,  $\text{CeO}_{1.735}$ , wurden, wie schon weiter oben angemerkt, signifikant anisotrope Auslenkungs-Ellipsoide gefunden. Wie Abbildung 3.11 zeigt, ist insbesondere das auf der  $[111]$ -Achse liegende Ellipsoid von  $\text{Ce}(1)$ , ähnlich wie bei  $\text{CeO}_{1.68}$ , in  $[111]$ -Richtung in die Länge gezogen. Dies läßt vermuten, daß die  $\text{V}_\text{O}(1)$ -Positionen bei dieser Probe geringfügig teilbesetzt sind, was mit dem Befund übereinstimmt, daß der Sauerstoffgehalt bei  $\text{CeO}_{1.735}$  größer ist als bei  $\text{CeO}_{1.698}$ . Es war jedoch nicht möglich, bei der Strukturverfeinerung eine Teilbesetzung von  $\text{V}_\text{O}(1)$  nachzuweisen.

Abschließend sind in Tabelle 3.12 auch für diese Struktur die interatomaren Abstände benachbarter Atome zusammengestellt.



**Abbildung 3.11:** Zu sehen ist der gleiche Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  wie in Abbildung 3.9, jedoch sind die Ergebnisse der Probe  $\text{CeO}_{1.735}$  dargestellt. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind deutlich anisotrop, insbesondere das von  $\text{Ce}(1)$  ist erheblich in  $[111]$ -Richtung in die Länge gezogen.

**Tabelle 3.12:** Interatomare Abstände benachbarter Atome bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  (Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ ). Die Multiplizitäten geben die Anzahl der äquivalenten Nachbarn an. In den letzten beiden Spalten sind die über alle nächsten Cer- bzw. Sauerstoff-Nachbarn gemittelten Abstände angegeben. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebene Standardabweichungen.

Zum Vergleich: Bei einer Fluoritstruktur mit entsprechender Gitterkonstante betragen die Atomabstände Ce–Ce 3.918 Å, Ce–O 2.399 Å und O–O 2.770 Å.

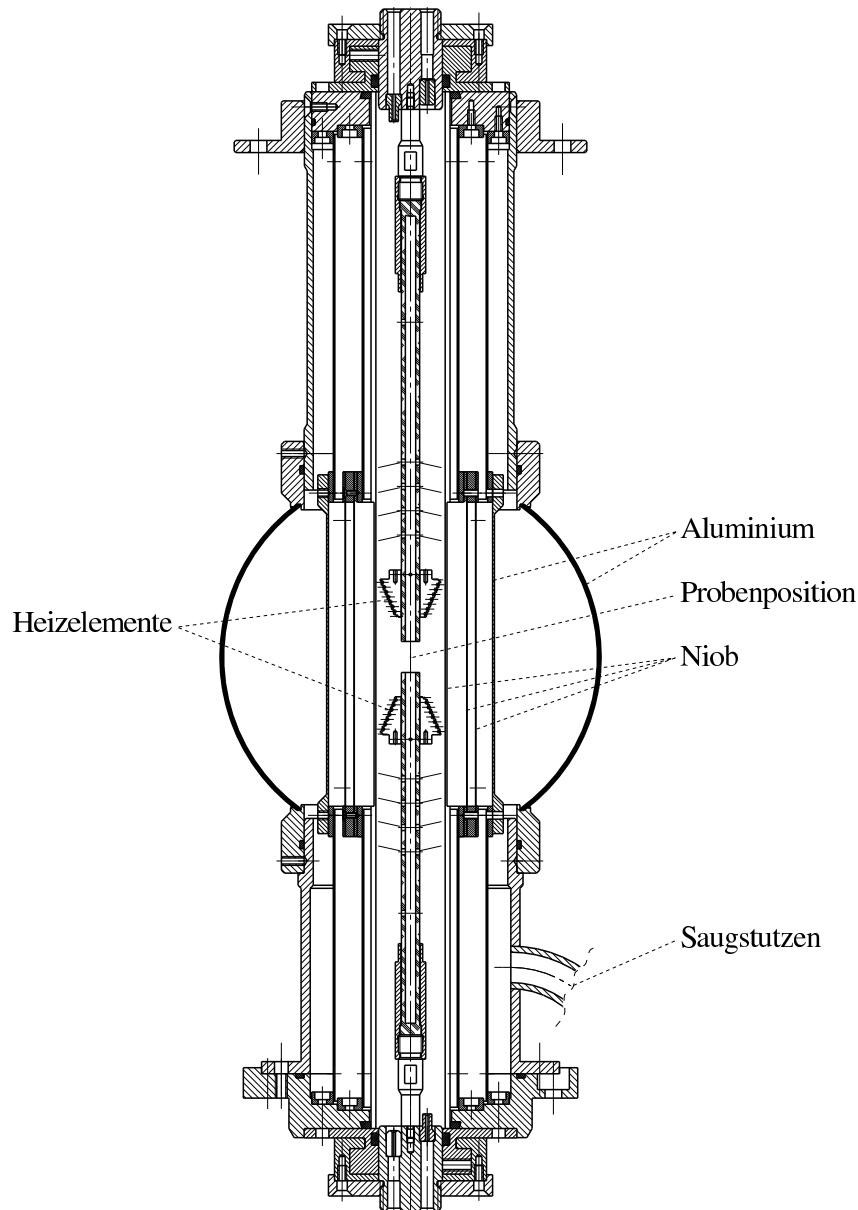
	interatomarer Abstand [Å] {Multiplizität}					
	Ce(1)	Ce(2)	O(2)	O(3)	Ce	O
Ce(1)	— {0}	3.776(2) {6} 4.147(3) {6}	— {0}	2.243(1) {6}	3.962(3)	2.243(1)
Ce(2)	3.776(2) {1} 4.147(3) {1}	3.756(2) {2} 3.784(2) {2} 3.814(2) {2} 3.850(2) {1} 4.117(3) {1} 4.227(4) {2}	2.300(2) {1} 2.385(2) {1} 2.399(2) {1} 2.470(2) {1}	2.358(3) {1} 2.373(3) {1} 2.644(2) {1}	3.921(3)	2.418(2)
VO(1)	2.409(1) {1}	2.617(3) {3}	2.560(2) {3}	2.415(2) {3}	2.565(3)	2.488(3)
O(2)	— {0}	2.300(2) {1} 2.385(2) {1} 2.399(2) {1} 2.470(2) {1}	2.840(2) {1} 2.896(2) {2}	2.956(2) {1} 3.018(2) {1}	2.388(2)	2.921(2)
O(3)	2.243(1) {1}	2.358(3) {1} 2.373(3) {1} 2.644(2) {1}	2.956(2) {1} 3.018(2) {1}	2.856(2) {1} 2.875(2) {2}	2.404(2)	2.916(2)

### 3.4.1 Die Struktur von $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ bei hohen Temperaturen

Zur Bestimmung der strukturellen Veränderungen von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  bei Temperaturerhöhung wurde die Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  in einem speziell für den Einsatz auf einer Eulerwiege konstruierten Ofen bei einer Temperatur knapp unterhalb des Phasenübergangs, bei dem die siebenfache Überstruktur verschwindet, untersucht. Eine schematische Darstellung des Ofens ist in Abbildung 3.12 gegeben. Die Probe wurde in eine kleine Niob-Kapsel (siehe Abbildung 3.13) mittels Elektronenstrahl eingeschweißt. Wie bei den Proben für die Messungen am DNS und am UNIDAS, wurde hierzu eine gasdichte Schweißkammer verwendet, in die Kapsel und Probe innerhalb einer Argonbox eingebaut wurden.

Da die Eulerwiege des Diffraktometers SV28-2, an dem die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt worden war, zu klein war, um den Ofen dort einsetzen zu können, mußte diese Messung am Diffraktometer SV28-1 bei 0.87 Å durchgeführt werden.

Zunächst wurde die Temperatur des Phasenübergangs, bei dem die rhomboedrische Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  verschwindet, bestimmt, indem die Intensität des  $0\bar{1}3$ -Überstrukturreflexes temperaturabhängig gemessen wurde. Beim Aufheizen ergab sich die Phasenübergangstemperatur zu 1072 K, beim Abkühlen zu 1065 K (mit einer Absolutgenauigkeit von

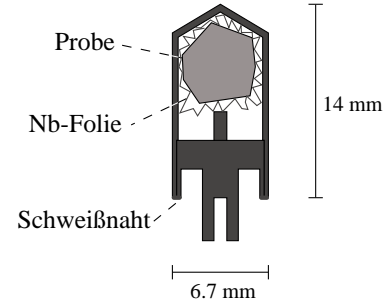


**Abbildung 3.12:** Schematische Zeichnung des Diffraktometer-Probenofens. Der äußere kugelförmige Aluminiummantel gewährleistet, daß die Störungen der Messung durch den Ofen (Debye-Scherrer-Ringe, Erhöhung des Untergrunds, Strahlschwächung) in einem sehr weiten Bereich praktisch unabhängig von der Orientierung des Ofens sind. Die zylinderförmigen Aluminium- und Niob-Hitzeschilde innerhalb der Kugel sind dünnwandig (Al: 0.6 mm, Nb: 0.1 mm). Die Heizelemente befinden sich stets außerhalb des Strahls, ihre zur Probe symmetrische Anordnung garantiert in Verbindung mit den Hitzeschilden eine sehr gute Temperaturhomogenität im Probenbereich. Je ein NiCr-Ni-Thermoelement befindet sich an den beiden Heizelementen sowie unmittelbar ober- und unterhalb der Probe. Aufgrund der kompakten Bauweise und der sehr guten thermischen Isolierung des Ofens waren geringe Heizleistungen ausreichend (ca. 80 W bei 1042 K), weshalb auf eine Wasserkühlung verzichtet werden konnte. Dies war auf der Eulerwiege des Einkristalldiffraktometers von großem Vorteil. Der Ofen wurde über einen spiralförmig um sein unteres Ende gelegten Wellschlauch mittels einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Der  $\varphi$ -Kreis konnte um  $353^\circ$  gedreht werden, die Beweglichkeit des  $\chi$ -Kreises war nicht beeinträchtigt.

Der Ofen wurde von Dipl.-Ing. H. Mitlacher konstruiert und in der Werkstatt des IFF, FZ Jülich, gefertigt.



**Abbildung 3.13:** Skizze der Niob-Kapsel, in die die Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  eingeschweißt wurde. Die Wandstärke betrug 0.4 mm. Zur Fixierung der Probe innerhalb der Kapsel war diese in eine Niob-Folie eingepackt. Die Probentemperatur wurde mittels eines in die axiale Bohrung am Sockel der Kapsel eingeführten NiCr-Ni-Thermoelements gemessen.



$\pm 3\text{ K}$ ), es lag also eine Hysterese von ca. 7 K vor. Die Reflexintensität schwand bzw. wuchs hierbei über einen Temperaturbereich von ca. 20 K, die angegebenen Übergangstemperaturen geben die Temperatur an, bei der die Intensitätsänderung am größten war. Eine Diskussion dieses Phasenübergangs folgt in Abschnitt 6 im Zusammenhang mit den Hochtemperaturmessungen am Dreiachsenspektrometer.

Nach diesen Messungen, bei denen die Probe auf bis zu 1110 K aufgeheizt worden war, wurde die Verteilung der Volumenanteile der zwölf Domärentypen anhand der Intensitäten der  $0\bar{1}3$ -Reflexe bei einer Temperatur von 1042 K grob nachgeprüft. Hierbei ergaben sich keine signifikanten Unterschiede gegenüber der Messung bei Raumtemperatur, die Domänenverteilung hat sich also beim Abkühlen der Probe unter die Phasenübergangstemperatur wieder so eingestellt, wie sie zuvor war. Dies spricht dafür, daß die Domänen durch innere Spannungen stabilisiert werden und die Domänengrenzen durch Kristalldefekte vorgegeben werden.

Die Meßtemperatur für die folgende Strukturuntersuchung wurde zu 1042 K gewählt, also 26.5 K unterhalb der mittleren Phasenübergangstemperatur. Die Messungen wurden wieder an demselben Domärentyp vorgenommen, das auch bei Raumtemperatur untersucht worden war. Eine Bestimmung der Gitterparameter mittels ‘double stepsans’ an 139 stärkeren Überstrukturreflexen ergab

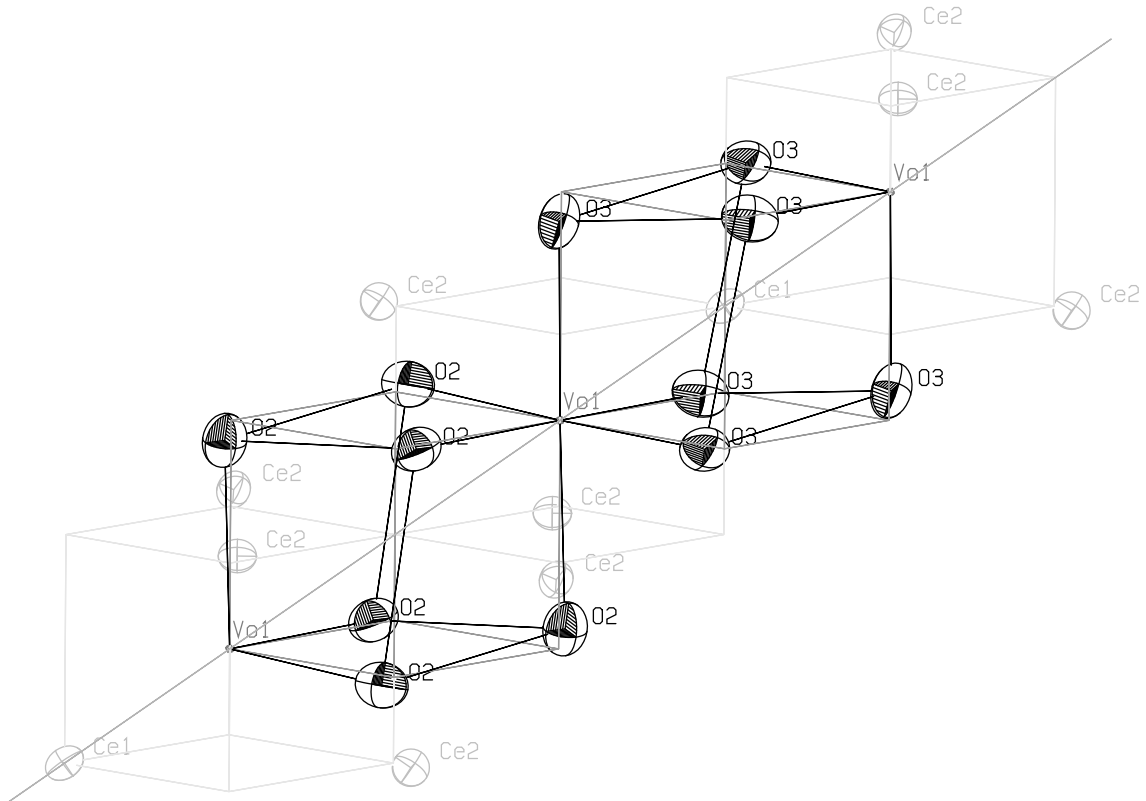
$$a_{\text{Ur}} = 6.834(3) \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \alpha_{\text{Ur}} = 99.38(4)^\circ.$$

Der rhomboedrische Winkel  $\alpha_{\text{Ur}}$  ist im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur ermittelten Wert (siehe Tabelle 3.9) nicht signifikant verändert, die Gitterverzerrung ist also gleich geblieben. Mit  $a_{\text{Ur}}(295 \text{ K}) = 6.785(1) \text{ \AA}$  ergibt sich hieraus der lineare Ausdehnungskoeffizient zu  $\delta = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für  $\text{CeO}_2$  [Tou81, Sim76, Chi93].

Die Messung der Reflexintensitäten wurde bis  $2\theta = 50^\circ$  systematisch und im Bereich  $50^\circ < 2\theta \leq 70^\circ$  nach einer Reflexliste, die nach absteigenden zu erwartenden Reflexintensitäten geordnet war, durchgeführt. Diese Meßreihe wurde beendet, als keine ausreichend starken Reflexe mehr gefunden wurden.

Tabelle 3.13 gibt eine Übersicht über die Daten der Messung. Die Ursachen für die hohen  $R_{\text{int}}$ - und  $R_\sigma$ -Werte liegen einerseits in den Störungen, die durch den Ofen hervorgerufen wurden. Diese waren, relativ zu den geringen Intensitäten der Überstrukturreflexe, doch erheblich. Zum anderen liegen sie aber auch in der Intensitätsabnahme der Reflexe aufgrund der hohen Temperatur. Um die Störungen möglichst gut zu kompensieren, wurden zu jedem symmetrisch unabhängigen Überstrukturreflex alle symmetrisch äquivalenten





**Abbildung 3.14:** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ , bei einer Temperatur von 1042 K. Wie in Abbildung 3.9 ist ein ‘Glied’ der Kette unbesetzter Atomlagen  $\text{V}_\text{O}(1)$  in  $[111]$ -Richtung dargestellt. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind erheblich größer als bei Raumtemperatur und bei den Sauerstoffatomen sowie bei Ce(1) deutlich anisotrop, wobei die langen Achsen jeweils in Richtung auf die benachbarte Leerstelle zeigen.

### 3.4.2 Die Struktur von $\text{CeO}_{1.698}$ oberhalb des Phasenübergangs

Zur Bestimmung der Struktur von  $\text{CeO}_{1.698}$  oberhalb des Phasenübergangs bei 1072 K, bei dem die Überstrukturreflexe der rhomboedrischen Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  verschwinden, wurde bei einer Temperatur von  $(1116 \pm 3) \text{ K}$  zunächst eine Suche nach Überstrukturreflexen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1, Seite 19), um zu klären, ob bei dieser Temperatur wiederum eine Phase mit ferngeordneten Sauerstoffleerstellen vorliegt. Da jedoch im Rahmen der Nachweisgenauigkeit keinerlei Überstrukturreflexe gefunden wurden, muß davon ausgegangen werden, daß es sich um die kubische Fluoritstruktur handelt.

Danach wurden bei der gleichen Temperatur eine Bestimmung der Gitterkonstante (wie in Abschnitt 3.1 beschrieben) und eine Messung der Reflexintensitäten der Fluoritstruktur durchgeführt. Die Gitterkonstante ergab sich zu  $a(1116 \text{ K}) = 5.5939(10) \text{ Å}$ . Zusammen mit dem Wert bei Raumtemperatur  $a(295 \text{ K}) = 5.5424(10) \text{ Å}$  ergibt sich der lineare Ausdehnungskoeffizient zu  $\delta = (1.13 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , wiederum in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für  $\text{CeO}_2$  [Tou81, Sim76, Chi93]. Die Daten zur Messung der Reflexinten-



### 3.5 Die triklone Überstruktur bei $\text{CeO}_{1.832}$ und $\text{CeO}_{1.817}$

Bei den Proben  $\text{CeO}_{1.832}$  und  $\text{CeO}_{1.817}$  wurden Überstrukturreflexe auf den Positionen  $\frac{h}{11} \frac{k}{11} \frac{l}{11}$  gefunden. Die Hauptstrukturreflexe zeigten auch hier im Rahmen der Diffraktometer-Auflösung keine Reflexaufspaltung. Bei der größeren der beiden Proben, bei  $\text{CeO}_{1.832}$ , wurden zu 15 verschiedenen Überstrukturreflextypen  $\{\frac{h}{11} \frac{k}{11} \frac{l}{11}\}$ , bei denen intensive Überstrukturreflexe gefunden worden waren, jeweils die Intensitäten des kompletten Satzes aller 48 kubisch äquivalenter Reflexe gemessen. Ebenso wurden bei der kleineren Probe  $\text{CeO}_{1.817}$  sieben Reflexsätze gemessen. Die Intensitäten beider Proben waren mit der kubischen Symmetrie eindeutig nicht vereinbar. Die Auswertung dieser Daten gemäß der Gleichung 3.1 (siehe Abschnitt 3.1.1), deren Ergebnis in Abbildung 3.15 illustriert ist, ergab zwei Möglichkeiten für die Zuordnung der Reflexe zu verschiedenen Überstruktur-Domänentypen:

- a) Es lagen zwölf Orientierungsdomänentypen vor, denen jeweils zwei Reflexe eines Satzes zuzuordnen waren.
- b) Es handelte sich um 24 Orientierungsdomänentypen, denen jeweils ein Reflex zuzuordnen war und die eine so unglückliche Verteilung der Volumenanteile aufwiesen, daß die Möglichkeit einer falschen Reflexzuordnung mit nur geringfügig schlechteren Inkonsistenzwerten als bei der richtigen Zuordnung gegeben war.

Im Vergleich zu den Inkonsistenzwerten bei  $\text{CeO}_{1.698}$  und  $\text{CeO}_{1.735}$  (siehe Abbildung 3.6) ist bereits der Inkonsistenzwert für die erste Zuordnungsmöglichkeit relativ hoch, was auf die geringe Intensität der Überstrukturreflexe und auf die geringen Abstände der Reflexe  $\frac{h}{11} \frac{k}{11} \frac{l}{11}$  im  $\mathbf{Q}$ -Raum zurückzuführen ist. Das Ergebnis bei  $\text{CeO}_{1.817}$  favorisiert zwar die Möglichkeit b), da dieser Kristall aber erheblich kleiner war, sind die Fehler hier größer und die Aussagekraft dieser Daten deutlich kleiner als bei  $\text{CeO}_{1.832}$ , sodaß beide Möglichkeiten weiter untersucht werden mußten.

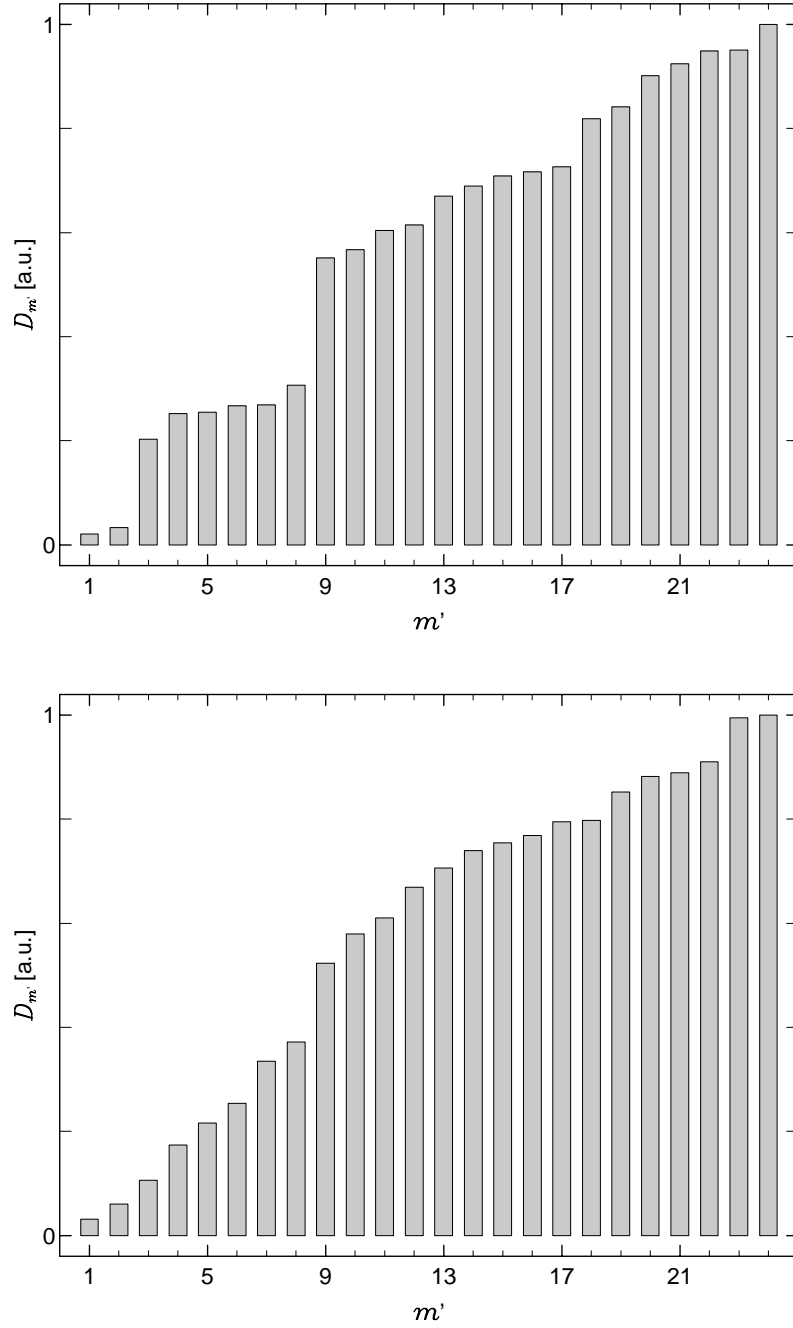
#### Untersuchung der Möglichkeit a): zwölf Domänentypen

Wurden jeweils zwei Reflexe einem Domänentyp zugeordnet, so ergab sich mit Hilfe der Indizierungsfunktion von DIF4N eine  $\beta$ -monoklin- $C$ -zentrierte Zelle mit  $\beta \approx 90^\circ$ , deren zweizählige Achse mit der  $[110]$ -Achse der kubischen Hauptstruktur zusammenfällt. Die Transformationsmatrix, die die Basisvektoren des Hauptstrukturgitters in die des Überstrukturgitters eines der potentiellen Domänentypen überführt, ist im Orts- beziehungsweise im reziproken Raum

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 11 & 2 \\ -3 & 11 & -2 \\ -2 & 0 & 6 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{T}^{-1t} = \frac{1}{11} \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ -3 & 1 & -1 \\ -2 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

(siehe Gleichungen 3.3 und 3.5). Die Transformationsmatrizen für die anderen zwölf Domänentypen ergeben sich aus  $\mathbf{T}$  durch Rotationen, Permutationen und Vorzeichenänderungen der Matrixzeilen und -spalten. Das Volumen der zugehörigen primitiven, monoklinen Zelle ist das 121-fache des Volumens der primitiven, rhomboedrischen Hauptstrukturzelle.

Anhand der Transformationsmatrizen für die zwölf Domänentypen wurde nun überprüft,



**Abbildung 3.15:** Inkonsistenzwerte  $D_{m'}$  (siehe Gleichungen 3.1 und 3.2) für die 24 Zuordnungsmöglichkeiten der Überstrukturreflexe auf kubisch äquivalenten Reflexlagen zu den angenommenen 24 triklinen Überstruktur-Domänentypen (willkürliche Einheiten). Oben:  $\text{CeO}_{1.832}$ , unten:  $\text{CeO}_{1.817}$ .

ob sich die Überstrukturreflexe verschiedener Domänentypen dieser potentiellen Struktur überlagern würden. Es zeigte sich, daß ein allgemeiner Überstrukturreflex  $\frac{h}{11} \frac{k}{11} \frac{l}{11}$  (Hauptstrukturindizierung) stets aus zwei Komponenten bestehen würde (zwei unterschiedliche Überstrukturreflexe verschiedener Domänentypen), die wegen der geringen anzunehmenden Gitterverzerrungen im Rahmen der Diffraktometer-Auflösung untrennbar übereinander liegen würden. Es war aber möglich, aus den 15 Sätzen kubisch symmetrie-äquivalenter Reflexe die Volumenanteile der zwölf Domänentypen sowie die auf ein Normvolumen bezogenen Intensitäten der beteiligten Überstrukturreflexe zu bestimmen, indem die Lösungen eines überbestimmten Gleichungssystems mittels Fehlerquadrat-Minimalisierung ermittelt wurden. Dies führte bei beiden Proben zu dem sehr zweifelhaften Ergebnis, daß bei allen 15 untersuchten Reflexsätzen die normierte Intensität des einen beteiligten Überstrukturreflexes jeweils ziemlich genau die Hälfte der Intensität des anderen beteiligten Reflexes betrug. Dies ist als starkes Indiz dafür anzusehen, daß die diesem Modellansatz zugrunde liegende Reflexzuordnung zu verschiedenen Domänentypen nicht richtig ist.

#### Untersuchung der Möglichkeit b): 24 Domänentypen

Wurde jeweils nur ein Reflex pro Satz einem Domänentyp zugeordnet, so ergab sich unter Verwendung der Indizierungsfunktion von DIF4N eine triklin Zelle, deren Volumen elfmal so groß ist wie das der primitiven, rhomboedrischen Hauptstrukturzelle. Hierbei konnten bei allen 15 Reflexsätzen jeweils die Reflexzuordnungen verwendet werden, die den geringsten Inkonsistenzwert geliefert hatten, was ein deutlicher Hinweis für die Richtigkeit dieses Ansatzes war. Die Transformationsmatrix für die Transformation der Hauptstruktur- in die Überstrukturbasisvektoren ergab sich unter Vernachlässigung der Gitterverzerrungen für einen Domänentyp im Ortsraum zu

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 3 & -1 \\ -1 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

bzw. im reziproken Raum zu

$$\mathbf{T}^{-1t} = \frac{1}{11} \begin{pmatrix} 4 & -2 & 8 \\ 5 & 3 & -1 \\ -3 & 7 & 5 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

(siehe Gleichungen 3.3 und 3.5). Die Transformationsmatrizen für die anderen 24 Domänentypen ergeben sich durch Anwendung aller kubischen Symmetrietransformationen ohne die Inversion auf  $\mathbf{T}$ . Die Gitterparameter der idalen Zelle sind

$$\begin{aligned} a_U &= \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot a_H \quad , \quad \alpha_U = 90^\circ \quad , \\ b_U &= \sqrt{\frac{7}{2}} \cdot a_H \quad , \quad \beta_U = \arccos\left(-\frac{1}{6}\right) \approx 99.594^\circ \quad \text{und} \\ c_U &= \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot a_H \quad , \quad \gamma_U = \arccos\left(-\frac{1}{2\sqrt{21}}\right) \approx 96.264^\circ \quad . \end{aligned} \quad (3.16)$$

In Tabelle 3.16 sind die anhand der Reflexsätze bestimmten Volumenanteile der Domänentypen für beide Proben zusammengestellt und in Tabelle 3.17 sind die verwendeten Reflexe aufgelistet.

**Tabelle 3.16:** Volumenanteile der 24 Überstrukturdomänen und deren Orientierungen. Zur Bezeichnung der Orientierungen ist die Richtung des jeweiligen  $\mathbf{b}_U$ -Basisvektors in den Koordinaten der kubischen Hauptstruktur angegeben, wobei die Orientierung des Domäentyps mit dem größten Volumenanteil als  $[32\bar{1}]$  (in Übereinstimmung mit Gleichung 3.14) bezeichnet wurde.

CeO <sub>1.832</sub>	Volumen-%	6.8	6.3	6.2	5.9	5.4	5.3	4.7	4.6	4.4	4.3	4.0	3.8
	Orientierung	$[32\bar{1}]$	$[12\bar{3}]$	$[23\bar{1}]$	$[21\bar{3}]$	$[\bar{3}21]$	$[\bar{1}23]$	$[31\bar{2}]$	$[13\bar{2}]$	$[2\bar{1}3]$	$[2\bar{3}1]$	$[\bar{2}31]$	$[\bar{1}32]$
	Volumen-%	3.8	3.6	3.5	3.4	3.3	3.3	3.1	3.0	3.0	2.9	2.8	2.6
	Orientierung	$[3\bar{1}2]$	$[\bar{2}13]$	$[\bar{3}12]$	$[312]$	$[\bar{1}\bar{3}2]$	$[132]$	$[3\bar{2}1]$	$[213]$	$[231]$	$[\bar{1}23]$	$[321]$	$[123]$
CeO <sub>1.817</sub>	Volumen-%	7.0	6.7	6.6	6.6	5.9	5.3	5.1	5.0	4.6	4.5	4.5	4.1
	Orientierung	$[32\bar{1}]$	$[12\bar{3}]$	$[\bar{3}21]$	$[\bar{1}23]$	$[213]$	$[3\bar{1}2]$	$[2\bar{1}3]$	$[312]$	$[23\bar{1}]$	$[\bar{2}31]$	$[\bar{1}32]$	$[13\bar{2}]$
	Volumen-%	3.3	3.3	3.1	2.9	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7	2.7	2.5	2.4
	Orientierung	$[\bar{1}\bar{3}2]$	$[231]$	$[\bar{3}12]$	$[\bar{2}\bar{3}1]$	$[321]$	$[\bar{1}23]$	$[213]$	$[132]$	$[\bar{2}13]$	$[3\bar{2}1]$	$[123]$	$[31\bar{2}]$

**Tabelle 3.17:** Liste der Reflextypen, die zur Bestimmung der Zellgeometrie bei CeO<sub>1.832</sub> und CeO<sub>1.817</sub> verwendet wurden. Angegeben sind sowohl die Hauptstrukturindizierungen  $\mathbf{h}'_H = 11 \cdot \mathbf{h}_H$  als auch die Überstrukturindizierungen  $\mathbf{h}_U$ .

$h'_H$	$k'_H$	$l'_H$	$h_U$	$k_U$	$l_U$	CeO <sub>1.832</sub>	CeO <sub>1.817</sub>
14	18	16	0	1	3	×	×
18	$\bar{20}$	$\bar{8}$	1	1	$\bar{3}$	×	×
$\bar{14}$	40	16	$\bar{1}$	1	5	×	
20	12	18	2	3	1	×	×
12	16	$\bar{20}$	$\bar{2}$	4	0	×	×
20	$\bar{10}$	18	3	1	$\bar{1}$	×	×
40	$\bar{42}$	$\bar{8}$	3	2	$\bar{6}$	×	
40	2	14	3	5	$\bar{1}$	×	
42	12	18	3	6	0	×	
$\bar{18}$	20	$\bar{14}$	$\bar{3}$	0	2	×	×
$\bar{10}$	16	$\bar{20}$	$\bar{3}$	1	1	×	×
10	6	42	4	0	2	×	
40	$\bar{20}$	14	4	3	$\bar{3}$	×	
$\bar{12}$	$\bar{16}$	42	4	$\bar{5}$	1	×	
$\bar{18}$	42	$\bar{14}$	$\bar{4}$	2	4	×	

Anhand der Transformationsmatrizen für die 24 Domäentypen läßt sich leicht feststellen, daß sich auch bei dieser Überstruktur die Überstrukturreflexe verschiedener Domäentypen nicht überlappen. Somit war es prinzipiell möglich, die genauen Positionen und die Intensitäten der Überstrukturreflexe des Domäentyps mit dem größten Volumenanteil störungsfrei zu messen. Dies wurde jedoch in der Praxis durch die geringen Abstände der Reflexe im  $\mathbf{Q}$ -Raum (elfache Überstruktur und 24 Domäentypen) und durch die geringe Intensität der Überstrukturreflexe (der Domäentyp mit dem größten Volumen hat bei



$\text{CeO}_{1.832}$  einen Anteil von nur 7%) sehr erschwert.

Bei  $\text{CeO}_{1.832}$  wurden 187 stärkere Überstruktureflexe dieses Domänentyps mittels ‘double steps’ zentriert und aus den Reflexpositionen die Gitterparameter der Überstrukturzelle bestimmt. Tabelle 3.18 zeigt die Ergebnisse. Die Abweichung von der unverzerrten Zellform, also die Deformation der kubischen Zelle, ist auch hier gering, sie ist kleiner als bei  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Der Winkel  $\beta_{\text{U}}$  ist aber dennoch signifikant vergrößert, ebenso sind die Verhältnisse  $b_{\text{U}}/a_{\text{U}}$  und  $c_{\text{U}}/a_{\text{U}}$  verkleinert und  $c_{\text{U}}/b_{\text{U}}$  geringfügig vergrößert.

Berechnet man aus diesen Gitterparametern die Gitterkonstante der mittleren kubischen Hauptstruktur, so ergibt sich  $a_{\text{H}}$  zu  $5.4983 \text{ \AA}$ , der Sauerstoffgehalt ergibt sich hieraus unter Verwendung der Daten von Ray et al. [Ray75b] (siehe Abschnitt 2.2) zu  $y = 1.8086$ , und liegt damit etwas niedriger als zuvor bestimmt (siehe Abschnitt 2.2).

Tabelle 3.19 zeigt eine Zusammenstellung der Daten zu der an  $\text{CeO}_{1.832}$  durchgeführten Messung der Reflexintensitäten. Zur bestmöglichen Separierung der Reflexe wurde die längere der beiden zur Verfügung stehenden Wellenlängen  $\lambda = 1.24 \text{ \AA}$  verwendet. Wie wegen des sehr kleinen Volumenanteils des untersuchten Domänentyps zu erwarten war, sind der  $R_{\text{int}}$ - und der  $R_{\sigma}$ -Wert der Meßdaten relativ schlecht. Tabelle A.3 enthält eine Liste aller an der Probe  $\text{CeO}_{1.832}$  gemessenen Intensitäten symmetrisch unabhängiger Überstruktureflexe mit  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . Die Strukturverfeinerung wurde wieder mittels

**Tabelle 3.18:** Gitterparameter der Überstrukturzelle von  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ , bestimmt mittels ‘double steps’ an 187 stärkeren Überstruktureflexen des größten Domänentyps. Zum Vergleich sind auch die Gitterparameter von  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  [Zha93] sowie die berechneten unverzerrten Gitterparameter aufgeführt.

	$\text{CeO}_{1.832}$	$\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$	unverzerrt
$a_{\text{U}} [\text{\AA}]$	6.757(3)	6.5099	
$b_{\text{U}} [\text{\AA}]$	10.260(5)	9.8298	
$c_{\text{U}} [\text{\AA}]$	6.732(3)	6.4878	
$\alpha_{\text{U}} [^\circ]$	90.04(4)	90.019	90
$\beta_{\text{U}} [^\circ]$	99.80(4)	99.966	99.594
$\gamma_{\text{U}} [^\circ]$	96.22(4)	95.881	96.264
$b_{\text{U}}/a_{\text{U}}$	1.518(2)	1.5100	1.5275
$c_{\text{U}}/a_{\text{U}}$	0.996(2)	0.9966	1
$c_{\text{U}}/b_{\text{U}}$	0.656(1)	0.6600	0.6547

**Tabelle 3.19:** Daten zur Messung der Überstruktureflexintensitäten an der triklinen Überstruktur  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  bei der Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ .

Volumen der Probe   des Domänentyps [ $\text{mm}^3$ ]	46   3
Wellenlänge der Neutronen [ $\text{\AA}$ ]	1.24
$2\theta_{\text{max}} [^\circ]$	110
Gesamtzahl der gemessenen Überstruktureflexe	3820
symmetrisch unabhängige Überstruktureflexe	1760
$R_{\text{int}}$	0.112
$R_{\sigma}$	0.171

SHELXL-97 [SHELX] durchgeführt, als Ausgangspunkt wurden die in die Überstrukturzelle transformierten Atomlagen von  $\text{CeO}_2$  verwendet. Die Raumgruppe der Überstruktur ist  $P\bar{1}$  (Nr. 2 der International Tables for Crystallography [ITC87]). Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 3.20 zusammengestellt. Aufgrund der mangelhaften Qualität des Datensatzes war es nicht möglich, für jedes Atom individuelle isotrope oder gar anisotrope mittlere quadratische Auslenkungen zu ermitteln, es wurden deshalb lediglich zwei isotrope Auslenkungsparameter bestimmt, einer für alle Cer- und einer für alle Sauerstoffatome.

Bei der Strukturverfeinerung wurden die Sauerstoffbesetzungen der Atomlagen O(1) – O(10) mit 100% fest vorgegeben. Eine zur Überprüfung durchgeführte Strukturverfeinerungsrechnung mit variablen Besetzungen ergab hierfür die Werte 944%, 985%, 924%, 1035%, 1005%, 1015%, 1015%, 995%, 1015% und 1035%. Es gibt also keine signifikanten Hinweise auf Sauerstoffleerstellen auf diesen Positionen. Ebenso konnte keine Sauerstoffbesetzung der Position V<sub>O</sub>(11) nachgewiesen werden.

Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Phase ist  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , ihre Struktur ist identisch mit der von  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  [Zha93]. Hinweise auf die Existenz von  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  waren bereits durch Untersuchungen von Ray et al. mittels Neutronendiffraktometrie an Pulverproben [Ray75b] und von Knappe et al. mittels Elektronendiffraktion [Kna85] gegeben, Strukturdaten lagen jedoch bisher keine vor.

Abbildung 3.16 zeigt die Elementarzelle von  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , wie sie sich aus der Strukturverfeinerung ergibt. Der wesentlichste Unterschied in der Anordnung der Sauerstoffleerstellen besteht bei  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  im Vergleich zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und  $\text{CeO}_{1.68}$  darin, daß hier keine Abstandsvektoren  $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)_{\text{H}}$  vom Typ  $\frac{1}{2}(1, 1, 1)_{\text{H}}$  (bezogen auf die kubische Hauptstruktur) vorhanden sind, die kürzesten Abstandsvektoren zwischen zwei Leerstellen sind bei  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  vom Typ  $\frac{1}{2}(0, 1, 2)_{\text{H}}$ . Diese Leerstellenpaare, die bezogen auf das Überstrukturgitter in den Richtungen  $[011]_{\text{U}}$  und  $[0\bar{1}1]_{\text{U}}$  (gemäß der Gleichungen 3.8 und 3.14 entspricht dies  $[120]_{\text{H}}$  und  $[\bar{2}01]_{\text{H}}$ ) verlaufen, bilden zweidimensionale Netze von Leerstellen, die den Kristall in Schichten, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen, durchziehen. In Abbildung 3.17 ist ein Ausschnitt aus einer solchen Schicht dargestellt.

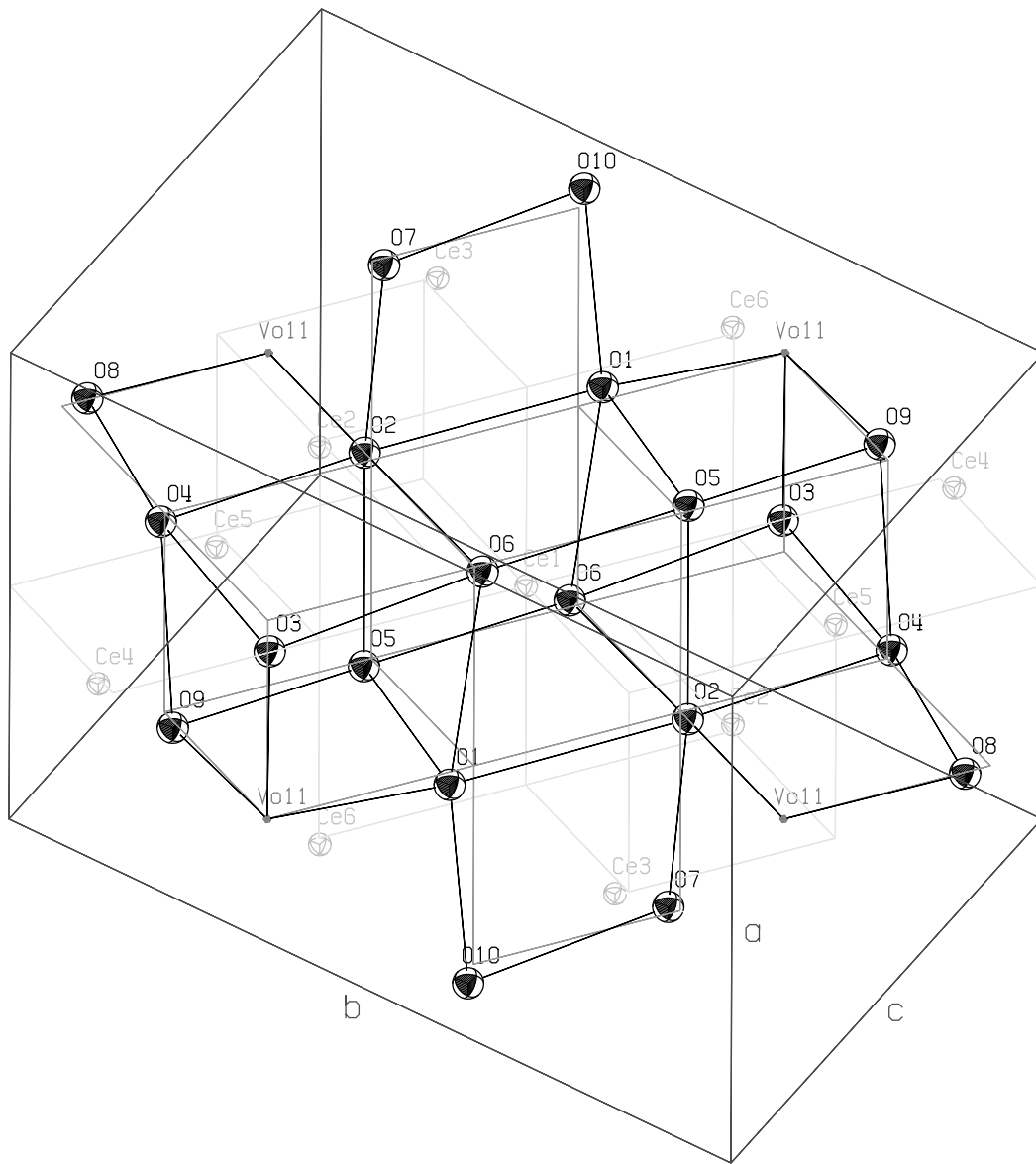
Die Richtungen  $[011]_{\text{U}}$  und  $[0\bar{1}1]_{\text{U}}$  sind bei der Raumgruppe  $P\bar{1}$  nicht äquivalent. Abbildung 3.18 zeigt einen Vergleich der Leerstellenketten vom Typ  $\frac{1}{2}(0, 1, 2)_{\text{H}}$  die in diesen beiden Richtungen verlaufen. Die jeweiligen Atomverschiebungen weisen offensichtlich nur sehr geringe Unterschiede auf. Wie zu erwarten war, sind Sauerstoffatome deutlich in Richtung auf eine benachbarte Leerstelle und Cer-Atome weg von dieser verschoben.

Abschließend sind in Tabelle 3.21 alle interatomaren Abstände benachbarter Atome zusammengestellt.

**Tabelle 3.20:** Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für die Messungen an CeO<sub>1.832</sub> (Phase Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub>). Zum Vergleich sind außerdem die Atomlagen von Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub> [Zha93] und die unverzerrten Atompositionen in CeO<sub>2</sub><sup>a)</sup>, dargestellt in der Überstrukturzelle, angegeben. Die Besetzungen der Atomlagen sind in der Spalte ‘Bes.’ aufgeführt. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebene Standardabweichungen.

	Atom	Pos.	Bes. %	$x$	$y$	$z$	$U$ [Å <sup>2</sup> ]
CeO <sub>1.832</sub> :	Ce(1)	1a	100	0	0	0	0.0077(10)
	Ce(2)	2i	100	0.1017(8)	0.3629(5)	0.1782(8)	– ” –
	Ce(3)	2i	100	0.5547(8)	0.1743(5)	0.1168(9)	– ” –
	Ce(4)	2i	100	0.6402(7)	0.5252(6)	0.2718(7)	– ” –
	Ce(5)	2i	100	0.1433(10)	0.7243(5)	0.3567(8)	– ” –
	Ce(6)	2i	100	0.7335(7)	0.9180(5)	0.4723(8)	– ” –
	O(1)	2i	100	0.6514(7)	0.9581(5)	0.1473(8)	0.0146(7)
	O(2)	2i	100	0.1704(8)	0.7962(5)	0.0473(8)	– ” –
	O(3)	2i	100	0.4425(7)	0.3710(5)	0.0387(8)	– ” –
	O(4)	2i	100	0.9388(7)	0.5650(5)	0.1651(7)	– ” –
	O(5)	2i	100	0.0352(8)	0.9274(5)	0.3535(8)	– ” –
$R1 = 0.117$ , $wR2 = 0.322$ für 942 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$ ;	O(6)	2i	100	0.2364(8)	0.1508(5)	0.2114(8)	– ” –
	O(7)	2i	100	0.7925(8)	0.3340(5)	0.3178(8)	– ” –
	O(8)	2i	100	0.3391(8)	0.5488(5)	0.3654(7)	– ” –
	O(9)	2i	100	0.8095(8)	0.7044(5)	0.4494(8)	– ” –
	O(10)	2i	100	0.5918(7)	0.1255(5)	0.4762(8)	– ” –
$R1 = 0.232$ , $wR2 = 0.416$ , $Goof = 1.407$ für alle 1760 Reflexe	VO(11)	2i	0	(0.5)	(0.75)	(0.25)	
Tb <sub>11</sub> O <sub>20</sub> [Zha93]:	Tb(1)	1a	100	0	0	0	0.0038
	Tb(2)	2i	100	0.1020	0.3629	0.1786	– ” –
	Tb(3)	2i	100	0.5536	0.1704	0.1208	– ” –
	Tb(4)	2i	100	0.6380	0.5223	0.2732	– ” –
	Tb(5)	2i	100	0.1380	0.7219	0.3594	– ” –
	Tb(6)	2i	100	0.7365	0.9206	0.4762	– ” –
	O(1)	2i	100	0.6393	0.9541	0.1471	0.0078
	O(2)	2i	100	0.1802	0.8009	0.0461	– ” –
	O(3)	2i	100	0.4392	0.3728	0.0419	– ” –
	O(4)	2i	100	0.9398	0.5654	0.1609	– ” –
	O(5)	2i	100	0.0330	0.9286	0.3461	– ” –
	O(6)	2i	100	0.2313	0.1508	0.2000	– ” –
	O(7)	2i	100	0.7953	0.3312	0.3114	– ” –
	O(8)	2i	100	0.3369	0.5504	0.3702	– ” –
	O(9)	2i	100	0.8128	0.7076	0.4537	– ” –
	O(10)	2i	100	0.5949	0.1285	0.4738	– ” –
	VO(11)	2i	0	(0.5)	(0.75)	(0.25)	
CeO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> :	Ce(1)	1a	100	0	0	0	0.004
	Ce(2)	2i	100	1/11	4/11	2/11	0.004
	Ce(3)	2i	100	6/11	2/11	1/11	0.004
	Ce(4)	2i	100	7/11	6/11	3/11	0.004
	Ce(5)	2i	100	2/11	8/11	4/11	0.004
	Ce(6)	2i	100	8/11	10/11	5/11	0.004
	O(1)	2i	100	15/22	43/44	5/44	0.006
	O(2)	2i	100	3/22	35/44	1/44	0.006
	O(3)	2i	100	9/22	17/44	3/44	0.006
	O(4)	2i	100	21/22	25/44	7/44	0.006
	O(5)	2i	100	1/22	41/44	15/44	0.006
	O(6)	2i	100	5/22	7/44	9/44	0.006
	O(7)	2i	100	17/22	15/44	13/44	0.006
	O(8)	2i	100	7/22	23/44	17/44	0.006
	O(9)	2i	100	19/22	31/44	21/44	0.006
	O(10)	2i	100	13/22	5/44	19/44	0.006
	O(11)	2i	100	1/2	3/4	1/4	0.006

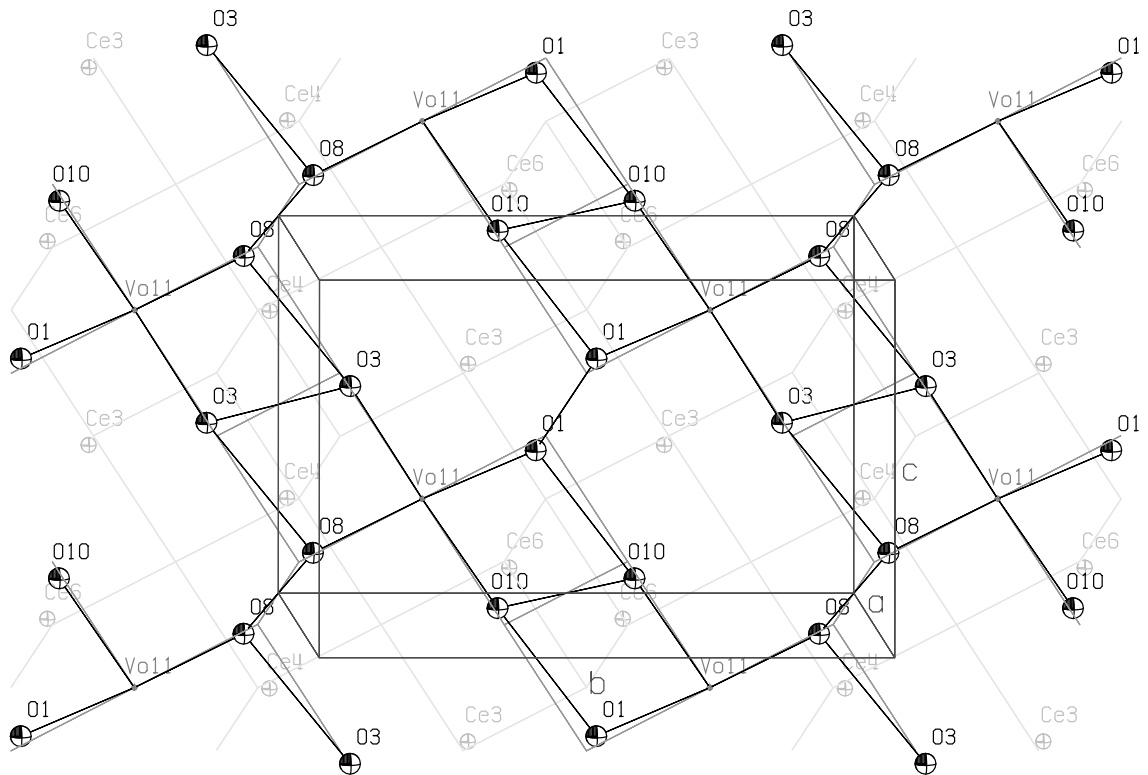
<sup>a)</sup>Die Angaben für CeO<sub>2</sub> beziehen sich auf die unverzerrte Zellgeometrie. Die  $U$ -Werte wurden mittels Neutronenbeugung an einem CeO<sub>2</sub>-Einkristall am SV28 bestimmt (siehe Abschnitt 2).



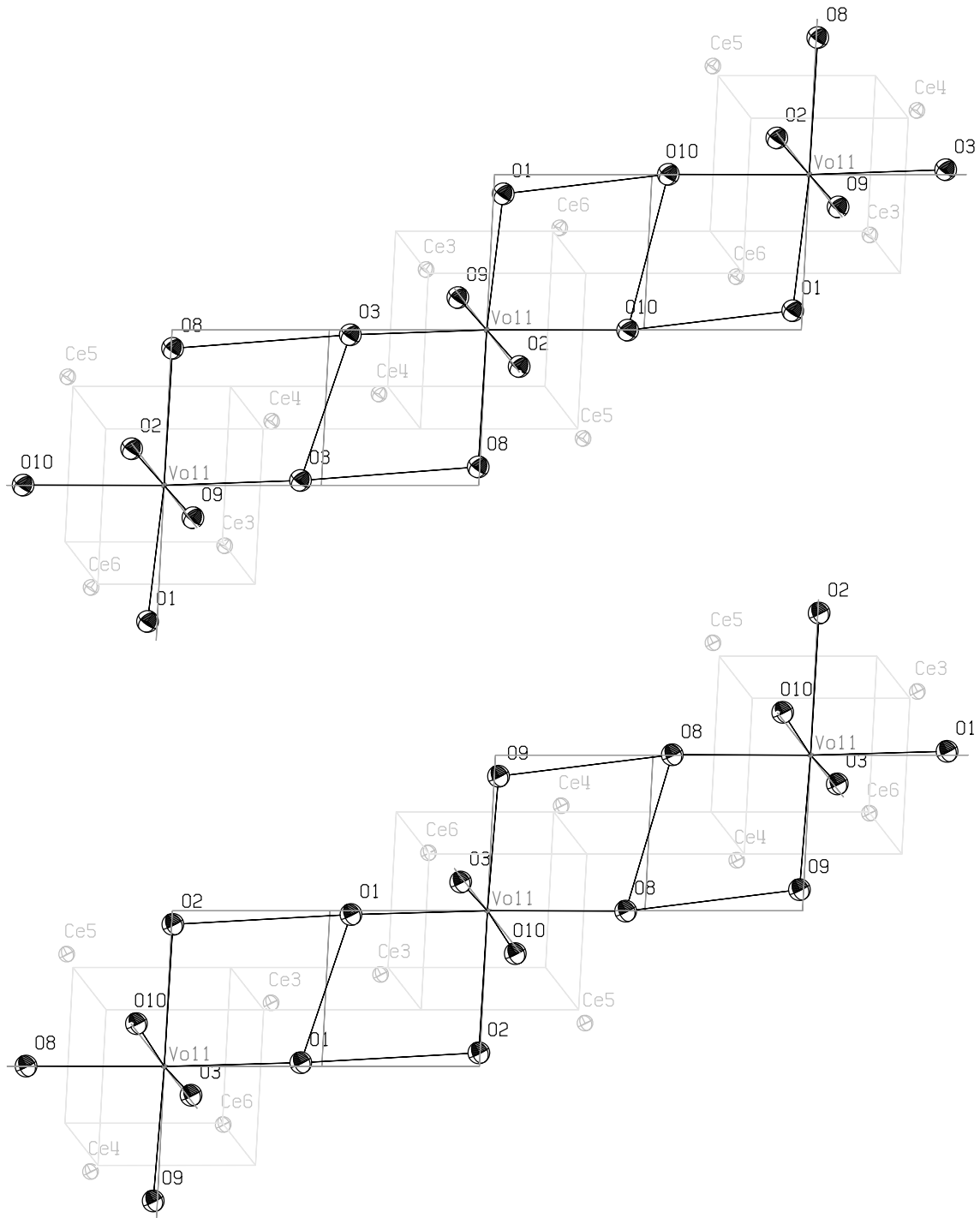
**Abbildung 3.16:** Die Elementarzelle von  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ . Die Sauerstofflage  $\text{V}_{\text{O}}(11)$  ist unbesetzt. Die Auslenkungs-Ellipsoide zeigen den 50%-Wahrscheinlichkeitsbereich der statistischen Positionsverteilung der Atome entsprechend der isotropen mittleren quadratischen Auslenkungen für die Cer- und die Sauerstoffatome. Die Linien in unterschiedlichen Graustufen geben hier und in den folgenden Abbildungen an:

- Kanten der Elementarzelle ( $-0.5 \leq x, y, z \leq 0.5$ ),
- Sauerstoff-Untergitter der Fluoritstruktur (unverschobene O-Positionen),
- Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen (verschobene O-Positionen),
- Cer-Untergitter (unverschobene Ce-Positionen).

(Die Sauerstoff- und Cer-Untergitter sind entsprechend der Verzerrung der Überstrukturzelle geringfügig deformiert.)



**Abbildung 3.17:** Ausschnitt aus einer zur (100)-Ebene parallelen Schicht der Kristallstruktur von  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ . Dargestellt ist ein Ausschnitt mit  $0.25 \leq x \leq 0.75$ ,  $-1 \leq y, z \leq 1$ . In der Mitte der Schicht, also bei  $x = 0.5$ , liegen die unbesetzten Atomlagen  $\text{V}_{\text{O}}(11)$ . Wie zu erkennen ist, bilden diese die Knotenpunkte eines zweidimensionalen Netzes, bei dem die Leerstellen durch Vektoren vom Typ  $\frac{1}{2}(0, 1, 2)_{\text{H}}$  verbunden sind.



**Abbildung 3.18:** Vergleich der beiden sich kreuzenden Ketten unbesetzter Atomlagen  $\text{VO}(11)$  vom Typ  $\frac{1}{2}(0,1,2)_{\text{H}}$ , die in den Richtungen  $[0\ 1\ 1]_{\text{U}}$  (oben) und  $[0\ \bar{1}\ 1]_{\text{U}}$  (unten) der  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ -Struktur verlaufen.

**Tabelle 3.21:** Interatomare Abstände benachbarter Atome bei Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub> (Probe CeO<sub>1.832</sub>). Die Multiplizitäten geben die Anzahl der äquivalenten Nachbarn an. In den letzten beiden Spalten sind die über alle nächsten Cer- bzw. Sauerstoff-Nachbarn gemittelten Abstände angegeben. Die kleingedruckten Zahlen in Klammern sind die von *SHELXL-97* angegebene Standardabweichungen. Zum Vergleich: Bei einer Fluoritstruktur mit entsprechender Gitterkonstante betragen die Atomabstände Ce-Ce 3.888 Å, Ce-O 2.381 Å und O-O 2.749 Å.

	interatomarer Abstand [Å] {Multiplizität}								
	Ce(1)	Ce(2)	Ce(3)	Ce(4)	Ce(5)	Ce(6)	O(1)	O(2)	O(3)
Ce(1)	— {0}	3.864 <sub>(5)</sub> {2}	3.852 <sub>(5)</sub> {2}	— {0}	3.810 <sub>(6)</sub> {2}	3.750 <sub>(6)</sub> {2}	2.701 <sub>(5)</sub> {2}	2.490 <sub>(6)</sub> {2}	— {0}
			3.925 <sub>(5)</sub> {2}			3.960 <sub>(5)</sub> {2}			
Ce(2)	3.864 <sub>(5)</sub> {1}	3.910 <sub>(10)</sub> {1}	3.873 <sub>(7)</sub> {1}	3.784 <sub>(7)</sub> {1}	3.762 <sub>(7)</sub> {1}	3.859 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	2.597 <sub>(7)</sub> {1}	2.624 <sub>(7)</sub> {1}
			3.938 <sub>(7)</sub> {1}	3.832 <sub>(7)</sub> {1}	3.846 <sub>(7)</sub> {1}	3.861 <sub>(7)</sub> {1}			
				3.861 <sub>(7)</sub> {1}	3.864 <sub>(8)</sub> {1}	3.929 <sub>(7)</sub> {1}			
Ce(3)	3.852 <sub>(5)</sub> {1}	3.873 <sub>(7)</sub> {1}	3.852 <sub>(10)</sub> {1}	3.705 <sub>(8)</sub> {1}	3.858 <sub>(7)</sub> {1}	3.712 <sub>(8)</sub> {1}	2.379 <sub>(8)</sub> {1}	2.311 <sub>(7)</sub> {1}	2.263 <sub>(8)</sub> {1}
	3.925 <sub>(5)</sub> {1}	3.938 <sub>(7)</sub> {1}		4.219 <sub>(10)</sub> {1}	4.143 <sub>(9)</sub> {1}	3.717 <sub>(8)</sub> {1}	2.385 <sub>(7)</sub> {1}		
						4.169 <sub>(10)</sub> {1}			
Ce(4)	— {0}	3.784 <sub>(7)</sub> {1}	3.705 <sub>(8)</sub> {1}	3.831 <sub>(10)</sub> {1}	3.727 <sub>(7)</sub> {1}	4.197 <sub>(10)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.356 <sub>(8)</sub> {1}
		3.832 <sub>(7)</sub> {1}	4.219 <sub>(10)</sub> {1}	3.882 <sub>(9)</sub> {1}	3.811 <sub>(8)</sub> {1}	4.233 <sub>(9)</sub> {1}			2.361 <sub>(7)</sub> {1}
		3.861 <sub>(7)</sub> {1}							
		3.929 <sub>(7)</sub> {1}							
Ce(5)	3.810 <sub>(6)</sub> {1}	3.762 <sub>(7)</sub> {1}	3.858 <sub>(7)</sub> {1}	3.727 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	3.761 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	2.240 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}
		3.846 <sub>(7)</sub> {1}	4.143 <sub>(9)</sub> {1}	3.811 <sub>(8)</sub> {1}		3.807 <sub>(7)</sub> {1}			
		3.864 <sub>(8)</sub> {1}		4.233 <sub>(9)</sub> {1}		4.205 <sub>(9)</sub> {1}			
Ce(6)	3.750 <sub>(6)</sub> {1}	3.859 <sub>(8)</sub> {1}	3.712 <sub>(8)</sub> {1}	4.197 <sub>(10)</sub> {1}	3.761 <sub>(8)</sub> {1}	3.765 <sub>(10)</sub> {1}	2.214 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}
	3.960 <sub>(5)</sub> {1}		3.717 <sub>(8)</sub> {1}		3.807 <sub>(7)</sub> {1}	3.805 <sub>(10)</sub> {1}			
			4.169 <sub>(10)</sub> {1}		4.205 <sub>(9)</sub> {1}				
O(1)	2.701 <sub>(5)</sub> {1}	— {0}	2.379 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.214 <sub>(8)</sub> {1}	2.803 <sub>(10)</sub> {1}	3.067 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}
			2.385 <sub>(7)</sub> {1}						
O(2)	2.490 <sub>(6)</sub> {1}	2.597 <sub>(7)</sub> {1}	2.311 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.240 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	3.067 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}
O(3)	— {0}	2.624 <sub>(7)</sub> {1}	2.263 <sub>(8)</sub> {1}	2.356 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	— {0}	2.752 <sub>(10)</sub> {1}
				2.361 <sub>(7)</sub> {1}					
O(4)	— {0}	2.408 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.251 <sub>(7)</sub> {1}	2.269 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.885 <sub>(7)</sub> {1}	2.849 <sub>(7)</sub> {1}
		2.446 <sub>(7)</sub> {1}							
O(5)	2.474 <sub>(5)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	2.280 <sub>(8)</sub> {1}	2.274 <sub>(8)</sub> {1}	2.776 <sub>(7)</sub> {1}	2.793 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}
						2.306 <sub>(7)</sub> {1}			
O(6)	2.379 <sub>(5)</sub> {1}	2.444 <sub>(8)</sub> {1}	2.333 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.227 <sub>(8)</sub> {1}	2.908 <sub>(7)</sub> {1}	3.095 <sub>(8)</sub> {1}	2.875 <sub>(7)</sub> {1}
O(7)	— {0}	2.423 <sub>(7)</sub> {1}	2.405 <sub>(7)</sub> {1}	2.309 <sub>(8)</sub> {1}	2.255 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.857 <sub>(7)</sub> {1}	2.819 <sub>(8)</sub> {1}
O(8)	— {0}	2.539 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.267 <sub>(7)</sub> {1}	2.343 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	3.073 <sub>(7)</sub> {1}
				2.544 <sub>(7)</sub> {1}					
O(9)	— {0}	2.589 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	2.280 <sub>(8)</sub> {1}	2.429 <sub>(8)</sub> {1}	2.315 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}
O(10)	— {0}	— {0}	2.448 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	2.357 <sub>(8)</sub> {1}	2.280 <sub>(6)</sub> {1}	2.909 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}
						2.429 <sub>(8)</sub> {1}			
V <sub>O</sub> (11)	— {0}	— {0}	2.567 <sub>(6)</sub> {1}	2.582 <sub>(7)</sub> {1}	2.617 <sub>(6)</sub> {1}	2.511 <sub>(6)</sub> {1}	2.419 <sub>(5)</sub> {1}	2.498 <sub>(6)</sub> {1}	2.414 <sub>(5)</sub> {1}
	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)	O(10)	Ce	O
Ce(1)	— {0}	2.474 <sub>(5)</sub> {2}	2.379 <sub>(5)</sub> {2}	— {0}	— {0}	— {0}	— {0}	3.860 <sub>(5)</sub>	2.511 <sub>(5)</sub>
Ce(2)	2.408 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.444 <sub>(8)</sub> {1}	2.423 <sub>(7)</sub> {1}	2.539 <sub>(7)</sub> {1}	2.589 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}		
	2.446 <sub>(7)</sub> {1}							3.860 <sub>(7)</sub>	2.509 <sub>(7)</sub>
Ce(3)	— {0}	— {0}	2.333 <sub>(7)</sub> {1}	2.405 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.448 <sub>(8)</sub> {1}	3.914 <sub>(8)</sub>	2.361 <sub>(7)</sub>
Ce(4)	2.251 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.309 <sub>(8)</sub> {1}	2.267 <sub>(7)</sub> {1}	2.280 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}		
					2.544 <sub>(7)</sub> {1}			3.918 <sub>(8)</sub>	2.338 <sub>(7)</sub>
Ce(5)	2.269 <sub>(8)</sub> {1}	2.280 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	2.255 <sub>(7)</sub> {1}	2.343 <sub>(8)</sub> {1}	2.429 <sub>(8)</sub> {1}	2.357 <sub>(8)</sub> {1}	3.902 <sub>(8)</sub>	2.310 <sub>(8)</sub>
Ce(6)	— {0}	2.274 <sub>(8)</sub> {1}	2.227 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.315 <sub>(7)</sub> {1}	2.280 <sub>(6)</sub> {1}		
		2.306 <sub>(7)</sub> {1}					2.429 <sub>(8)</sub> {1}	3.892 <sub>(8)</sub>	2.292 <sub>(7)</sub>
O(1)	— {0}	2.776 <sub>(7)</sub> {1}	2.908 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	2.909 <sub>(7)</sub> {1}	2.420 <sub>(7)</sub>	2.893 <sub>(8)</sub>
O(2)	2.885 <sub>(7)</sub> {1}	2.793 <sub>(7)</sub> {1}	3.095 <sub>(8)</sub> {1}	2.857 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	2.410 <sub>(7)</sub>	2.939 <sub>(7)</sub>
O(3)	2.849 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.875 <sub>(7)</sub> {1}	2.819 <sub>(8)</sub> {1}	3.073 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.401 <sub>(8)</sub>	2.874 <sub>(8)</sub>
O(4)	2.876 <sub>(10)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.737 <sub>(8)</sub> {1}	2.832 <sub>(8)</sub> {1}	2.703 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.344 <sub>(7)</sub>	2.814 <sub>(8)</sub>
O(5)	— {0}	2.608 <sub>(10)</sub> {1}	2.791 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.749 <sub>(7)</sub> {1}	2.697 <sub>(8)</sub> {1}	2.334 <sub>(7)</sub>	2.736 <sub>(8)</sub>
O(6)	— {0}	2.791 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	2.802 <sub>(7)</sub> {1}	2.774 <sub>(8)</sub> {1}	2.346 <sub>(7)</sub>	2.874 <sub>(8)</sub>
O(7)	2.737 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	— {0}	2.767 <sub>(7)</sub> {1}	2.940 <sub>(7)</sub> {1}	2.724 <sub>(8)</sub> {1}	2.348 <sub>(7)</sub>	2.807 <sub>(8)</sub>
O(8)	2.832 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.767 <sub>(7)</sub> {1}	2.855 <sub>(10)</sub> {1}	3.029 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	2.423 <sub>(7)</sub>	2.911 <sub>(8)</sub>
O(9)	2.703 <sub>(7)</sub> {1}	2.749 <sub>(7)</sub> {1}	2.802 <sub>(7)</sub> {1}	2.940 <sub>(7)</sub> {1}	3.029 <sub>(7)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.403 <sub>(8)</sub>	2.845 <sub>(7)</sub>
O(10)	— {0}	2.697 <sub>(8)</sub> {1}	2.774 <sub>(8)</sub> {1}	2.724 <sub>(8)</sub> {1}	— {0}	— {0}	2.779 <sub>(10)</sub> {1}	2.379 <sub>(8)</sub>	2.777 <sub>(8)</sub>
V <sub>O</sub> (11)	— {0}	— {0}	— {0}	— {0}	2.419 <sub>(5)</sub> {1}	2.377 <sub>(5)</sub> {1}	2.444 <sub>(5)</sub> {1}	2.569 <sub>(6)</sub>	2.429 <sub>(5)</sub>

### 3.6 Vergleich der Leerstellenanordnung in den drei verschiedenen Überstrukturen

Die zentrale Eigenschaft der beschriebenen Überstrukturen besteht in der systematischen Anordnung der Leerstellen. Deshalb sollen nun die drei unterschiedlichen Überstrukturen  $\text{CeO}_{1.68}$ ,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  bezüglich der jeweils auftretenden Leerstellenpaare miteinander verglichen werden.

Ein Leerstellenpaar wird im folgenden anhand des Differenzvektors, der die beiden Leerstellenpositionen verbindet, bezeichnet. Das Koordinatensystem der Paarvektoren sei das Sauerstoff-Untergitter der Hauptstruktur, der Vektor  $(0, 0, 1)$  bezeichnet also zwei Leerstellen auf direkt benachbarten Sauerstoffpositionen. Desweiteren ist ein Paarvektor  $(x, y, z)$  stets so zu verstehen, daß sich die Leerstelle Eins auf der Position  $(0.25, 0.25, 0.25)$  und die Leerstelle Zwei auf der Position  $(0.25 + 2x, 0.25 + 2y, 0.25 + 2z)$  in der Hauptstrukturzelle befindet, d.h. bei einem  $(1, 1, 1)$ -Leerstellenpaar befindet sich kein Cer-Atom zwischen den Leerstellen, bei einem  $(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$ -Leerstellenpaar hingegen befindet sich das Cer-Atom auf der Position  $(0, 0, 0)$  in der Mitte des Paares.

Berücksichtigt man die Symmetrien der kubisch flächenzentrierten Fluoritzelle, so lassen sich alle Korrelationen durch einen Repräsentanten vom Typ  $(0, 0, x)$ ,  $(0, x, y)$ ,  $(x, y, z)$  oder  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  mit  $0 < x \leq y \leq z$  bezeichnen, wobei  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  nur auftritt, falls  $x + y + z$  ungerade ist.

Tabelle 3.22 zeigt eine Gegenüberstellung der Häufigkeiten, mit denen verschiedene Leerstellenpaare bei den drei Überstrukturen auftreten. Die Leerstellenpaare  $(0, 1, 2)$ ,  $(0, 1, 3)$ ,  $(0, 2, 3)$ ,  $(1, 1, 2)$  und  $(1, 2, 3)$  sind bei allen drei Überstrukturen vorhanden, diese scheinen energetisch günstig zu sein. Die Paare  $(0, 0, 1)$ ,  $(0, 0, 2)$ ,  $(0, 0, 3)$  und  $(0, 2, 2)$  hingegen treten in keiner der Überstrukturen auf, ebenso sind die Paare  $(0, 0, 4)$  und  $(0, 1, 1)$  nur bei  $\text{CeO}_{1.68}$ , der Struktur mit der höchsten Leerstellendichte anzutreffen (wobei zu bedenken bleibt, daß dort die  $\text{O}(1)$ -Positionen teilbesetzt sind und die vermutlich vorhandene Nahordnung zwischen Leerstellen die Häufigkeit solcher Paare verringern könnte). Diese Paare scheinen also energetisch ungünstig zu sein.

Die Zusammenstellung zeigt, daß im Falle der  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ -Phasen nicht  $(1, 1, 1)$ - und  $(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$ -Leerstellenpaare das gemeinsame strukturelle Element darstellen, wie dies für  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  und verwandte Verbindungen postuliert wurde [Sch91], sondern vielmehr Paare vom Typ  $(0, 1, 2)$ ,  $(0, 1, 3)$ ,  $(0, 2, 3)$ ,  $(1, 1, 2)$  und  $(1, 2, 3)$ . Ebenso muß die Abwesenheit der obengenannten offensichtlich ungünstigen Paare als strukturelle Gemeinsamkeit betrachtet werden. Das Fehlen von  $(0, 0, 1)$ -Paaren erscheint angesichts der abstoßenden Wirkung zweier Leerstellen trivial. Für die Abwesenheit von Paaren mit längeren Abstandsvektoren wie  $(0, 0, 3)$  oder  $(0, 2, 2)$  gibt es bisher keine plausible Erklärung.

Die Leerstellenpaare vom Typ  $(0, 1, 2)$  sind somit unter den Paaren, die in allen drei Überstrukturen vorhanden sind, diejenigen mit dem kürzesten Abstand zwischen den beiden Leerstellen. Während bei  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  keine Paare mit kürzerem Leerstellenabstand auftreten, sind bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$   $(1, 1, 1)$ - und  $(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$ -Paare und bei  $\text{CeO}_{1.68}$  zusätzlich auch  $(0, 1, 1)$ -Paare vorhanden.

Wie Abbildung 3.19 im Vergleich zu Abbildung 3.18 zeigt, sind die Atomverschiebungen in der Umgebung der  $(0, 1, 2)$ -Paare bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und bei  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  dennoch sehr ähnlich. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Strukturen besteht darin, daß jeweils zwei aneinan-

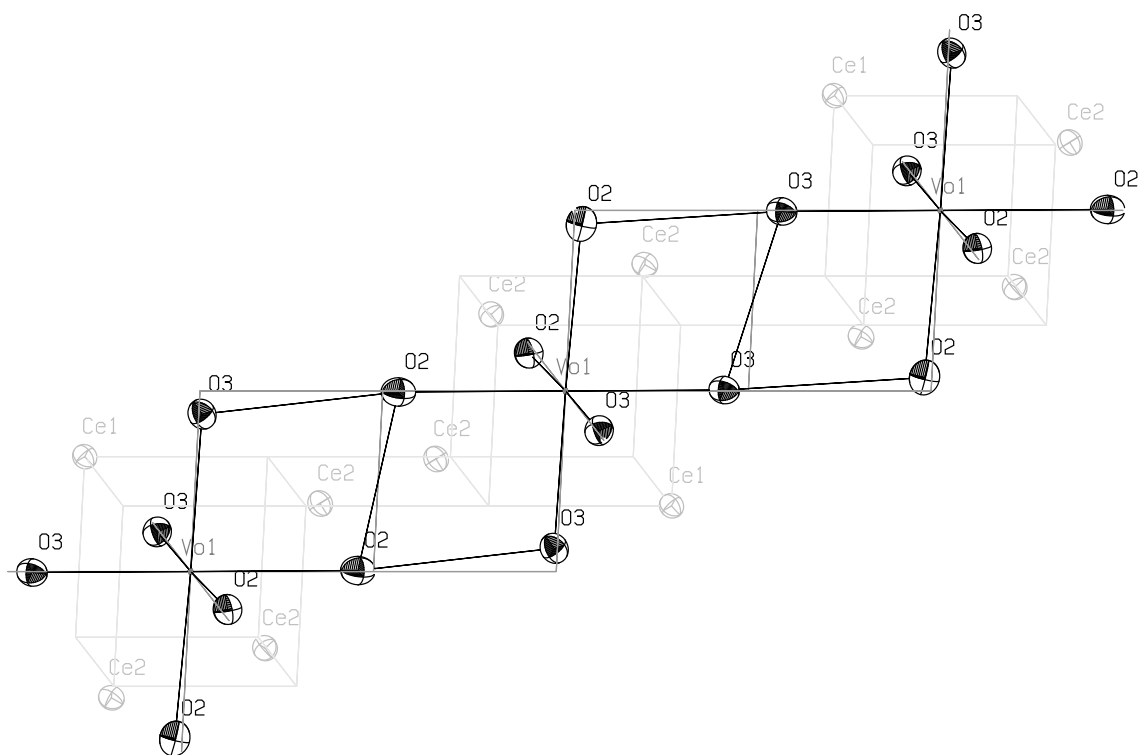


**Tabelle 3.22:** Vergleich der Leerstellenpaarhäufigkeiten bei den Überstrukturen  $\text{CeO}_{1.68}$ ,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  für alle Paarvektoren bis zu einer Länge von ca. 11 Å. Für jeden Paarvektor ist dessen Multiplizität, also die Anzahl kubisch äquivalenter Leerstellenpaare, und die jeweilige Anzahl der vorhandenen Leerstellenpaare (bezogen auf eine Leerstelle) angegeben. Im Falle von  $\text{CeO}_{1.68}$  handelt es sich um Paare teilbesetzter O(1)-Atomlagen.

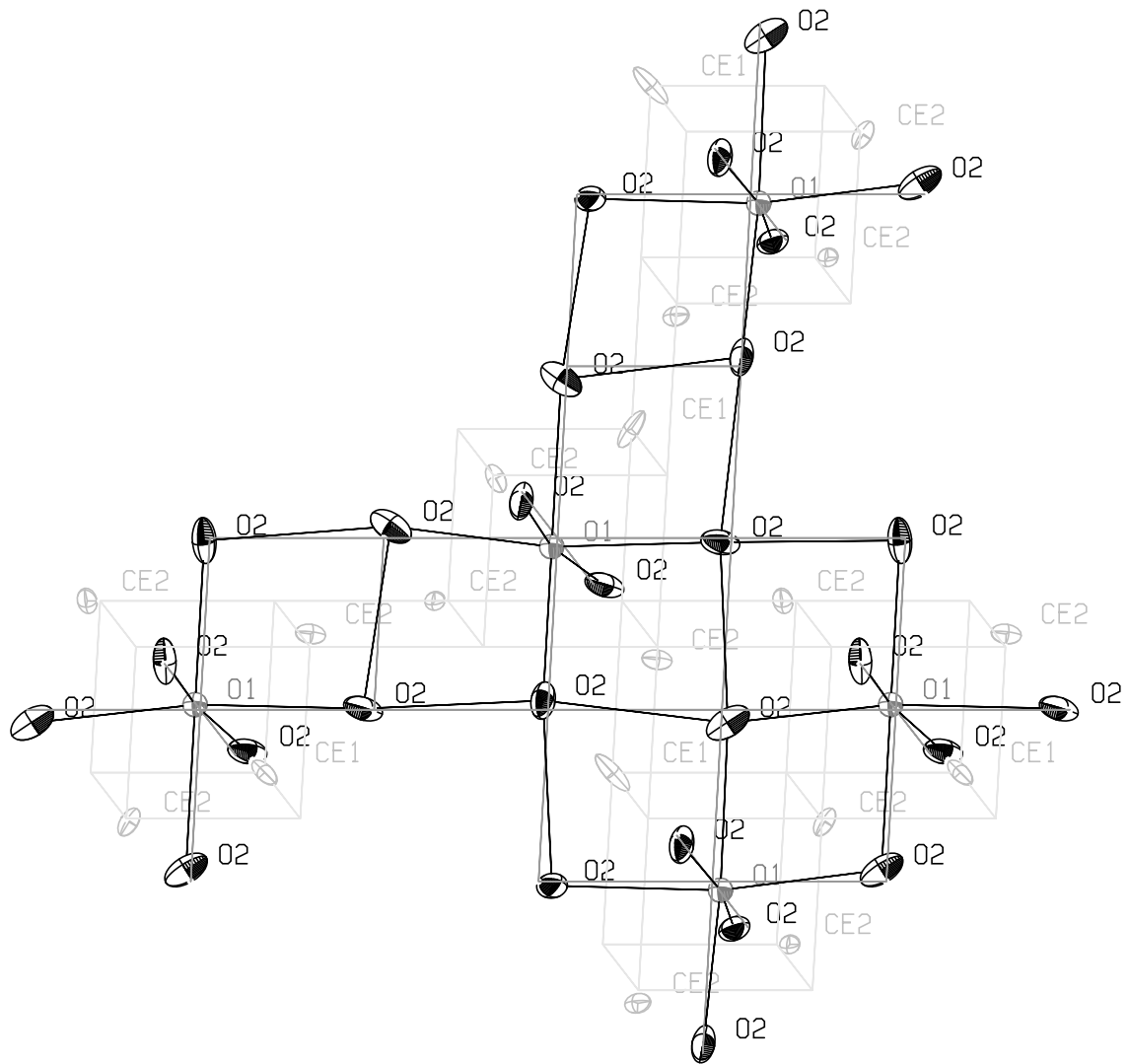
	Mult.	$\text{CeO}_{1.68}$	$\text{Ce}_7\text{O}_{12}$	$\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$
(0, 0, 1)	6	0	0	0
(0, 0, 2)	6	0	0	0
(0, 0, 3)	6	0	0	0
(0, 0, 4)	6	6	0	0
(0, 1, 1)	12	3	0	0
(0, 1, 2)	24	12	6	4
(0, 1, 3)	24	6	6	2
(0, 2, 2)	12	0	0	0
(0, 2, 3)	24	12	6	2
(1, 1, 1)	4	1	1	0
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{1}$ )	4	1	1	0
(1, 1, 2)	24	6	12	4
(1, 1, 3)	12	3	0	2
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{3}$ )	12	3	0	2
(1, 2, 2)	12	0	0	1
( $\bar{1}$ , $\bar{2}$ , $\bar{2}$ )	12	0	0	1
(1, 2, 3)	48	12	6	4
(2, 2, 2)	8	8	2	0

derhängende, nicht symmetrieäquivalente (0, 1, 2)-Paare ein Glied einer zusammenhängenden, geradlinig verlaufenden Kette von (0, 1, 2)-Paaren bilden. Bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  verlaufen diese Ketten in den  $\langle 11\bar{1} \rangle_{\text{Ur}}$ -Richtungen der Überstruktur, es kreuzen sich also an jeder Leerstellenposition 3 verschiedene Ketten (in  $[11\bar{1}]_{\text{Ur}}$ -,  $[1\bar{1}1]_{\text{Ur}}$ - und  $[\bar{1}11]_{\text{Ur}}$ -Richtung).

Bei  $\text{CeO}_{1.68}$  sind die Verhältnisse deutlich komplizierter. Zum einen bilden hier die (0, 1, 2)-Paare teilbesetzter Atomlagen O(1) keine geradlinig verlaufenden Ketten sondern ein kompliziertes Netzwerk, bei dem jede O(1)-Position zu zwölf verschiedenen (0, 1, 2)-Paaren gehört. Hiervon liegen jeweils vier Paare in den Ebenen (100), (010) und (001). Zum anderen führt die Gegenwart der (0, 1, 1)-Paare sowie die Teilbesetzung der Atomlage O(1) zu Veränderungen bei den Atomverschiebungen. Abbildung 3.20 zeigt die Situation in einer der Ebenen.



**Abbildung 3.19:** Dargestellt ist ein ‘Glieder’ der Kette von  $(0,1,2)$ -Leerstellenpaaren in der rhomboedrischen Überstruktur  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ . Bezogen auf das Überstrukturgitter verlaufen diese Ketten in  $\langle 11\bar{1} \rangle_{\text{U}}$ -Richtungen.



**Abbildung 3.20:** Dargestellt sind die vier in einer (100)-Ebene liegenden, zusammenhängenden (0,1,2)-Paare teilbesetzter Atomlagen O(1) bei der kubischen Überstruktur  $\text{CeO}_{1.68}$ . Deutlich erkennbar ist die Störung der für (0,1,2)-Paare typischen Atomverschiebungen durch das Vorhandensein des (0,1,1)-Paares.



## 4 Messungen der diffusen Neutronenstreuung am DNS

Nach dem Phasendiagramm in Abbildung 1.3 war zu erwarten, daß oberhalb von 913 K bei  $\text{CeO}_y$  mit  $y \geq 1.8$  keine Überstrukturen mehr zu beobachten sind, da die Sauerstoff-leerstellen nicht mehr ferngeordnet sind. Da aber auch hier noch Korrelationen zwischen benachbarten Sauerstoffleerstellen vorhanden sein werden, also eine Nahordnung bestehen wird, muß bei diesen Temperaturen eine strukturierte diffuse elastische Streuung zu beobachten sein.

Um diese diffuse Streuung richtungsabhängig zu messen und hieraus auf die Leerstellenkorrelationen rückschließen zu können, wurden zwei einkristalline Proben unterschiedlicher Zusammensetzung am Flugzeitspektrometer für diffuse Neutronenstreuung (DNS), das sich am Reaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich befindet, bei hohen Temperaturen untersucht. Außerdem sollten Messungen bei niedrigeren Temperaturen einen Überblick über die Überstrukturreflexe und deren Entwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur geben.

Das DNS befindet sich am Neutronenleiter für kalte Neutronen (diese werden mittels flüssigem  $\text{H}_2$  moderiert). Es verfügt über einen Graphit-Monochromator (doppelfokussierend) zur Selektion der einfallenden Neutronenwellenlänge und über einen Scheibenchopper, der den einfallenden Strahl in Pulse zerhackt. Dies ermöglicht die Analyse der Energie gestreuter Neutronen mittels der Flugzeitmethode. Zur Detektion der gestreuten Neutronen dienen 52  $^3\text{He}$  Zählrohre, die horizontal auf einem Kreisbogen derart um die Probe angeordnet sind, daß bei einer Probenstellung gleichzeitig die Streuintensität im Bereich  $0 < 2\theta < 128$  (mit einer Auflösung von  $\Delta(2\theta) = 2.5^\circ$ ) gemessen werden kann. Außerdem wird die Probe in Schritten von typischerweise  $\Delta\varphi = 1^\circ$  gedreht. Bei jeder Probenstellung  $\varphi$  wird also simultan die Intensität auf einem Kreisbogen auf der Ewald-Kugel gemessen. Zusätzlich können die Detektoren in eine zur Grundebene parallele Ebene angehoben werden, sodaß Intensitäten auch bei Streuvektoren mit einer konstanten vertikalen Komponente gemessen werden können.

Für eine ausreichende Streuintensität war ein Probenvolumen von ca.  $1 \text{ cm}^3$  erforderlich, also mehr als die Hälfte des vorhandenen Einkristalls. Die Messung sollte in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene des Kristalls durchgeführt werden, wozu der Kristall zunächst auf dem Einkristalldiffraktometer SV28 präzise auf einem Goniometerkopf ausgerichtet und anschließend mit einer Drahtsäge so geschnitten wurde, daß man eine  $(1\bar{1}0)$ -Schnittfläche erhielt.

Danach wurde eine Referenzmessung auf dem DNS an dem noch nicht reduzierten Kristall bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Kristallqualität zu kontrollieren. Die Wellenlänge betrug hierbei  $3.3 \text{ \AA}$ . Bei dieser, wie bei allen folgenden Untersuchungen am

DNS, wurde eine Leermessung ohne Probe zur Ermittlung der zu subtrahierenden Untergrundzählraten sowie eine Eichmessung an einer inkohärent streuenden Vanadiumprobe durchgeführt, um die Nachweiswahrscheinlichkeiten der 52 Detektoren des DNS zu bestimmen. Die untergrundbereinigten Zählraten bei der Vanadiumprobe wurden dann bei den Messungen an der  $\text{CeO}_2$ -Probe als Normierungsfaktor verwendet.

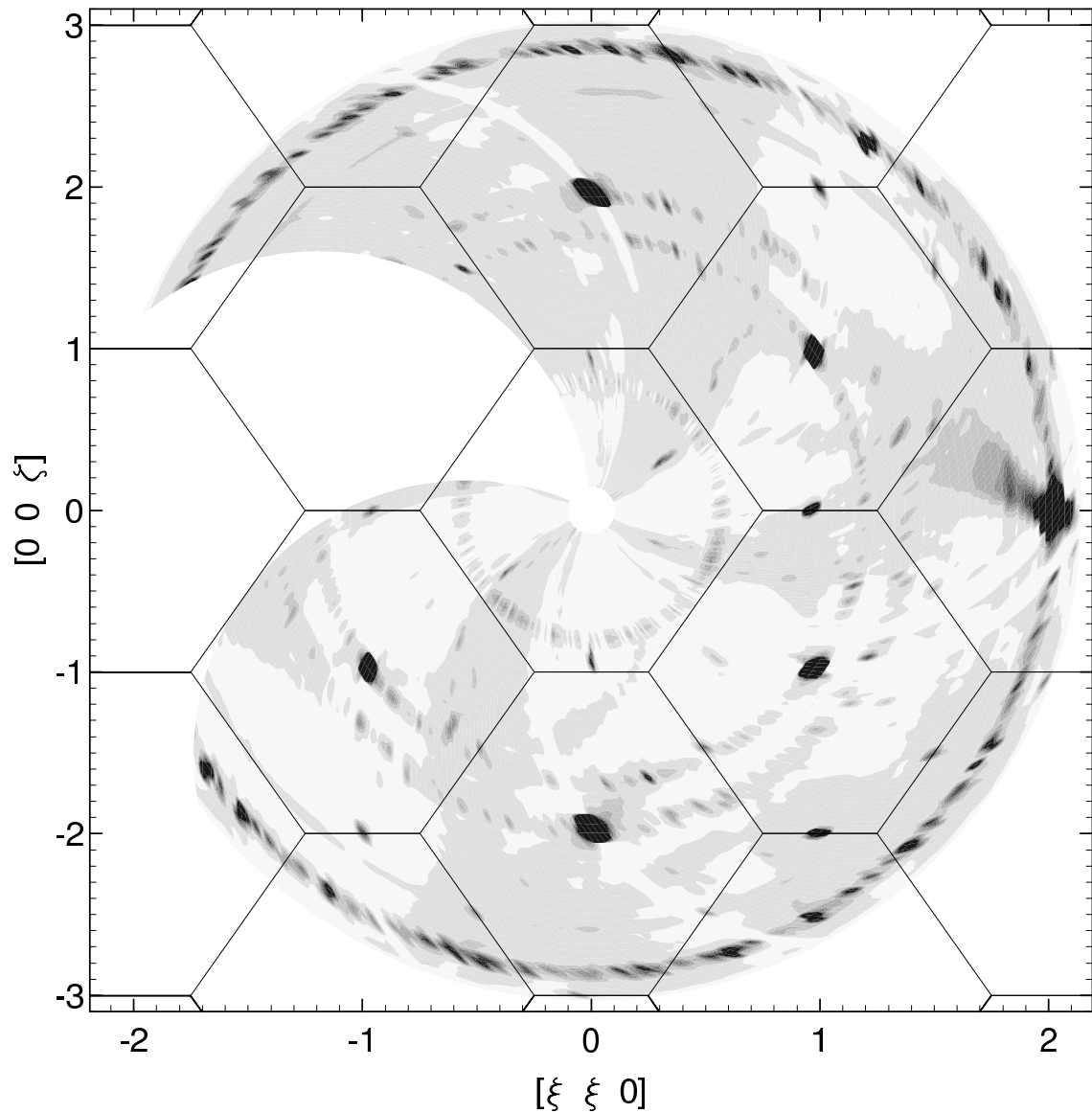
Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, befinden sich auf den Ringen mit den Beugungswinkeln der Reflexe  $111$ ,  $002$  und  $220$  neben den sehr starken Reflexen des einkristallinen Probenvolumens noch viele schwache Reflexe, die von kleinen Bereichen der Probe herrühren, die eine andere Orientierung aufweisen als der einkristalline Bereich. An der Kristalloberfläche waren Aufwachsungen zu sehen, bei denen zu vermuten war, daß es sich um fehlorientierte Kristallteile handelte. Diese Bereiche wurden im Anschluß an diese Testmessung abgeschnitten, um die ringförmig verteilten Beugungsintensitäten zu reduzieren. Der verbleibende Kristall hatte ein Volumen von ca.  $1 \text{ cm}^3$ .

Da diese Messung ohne Energieselektion durchgeführt wurde, sind außerdem  $\lambda/2$ -Reflexe zu sehen und beim intensivsten der drei Reflexe, dem  $220$ -Reflex, ist ein Schweif senkrecht zur Ausfallsrichtung  $\mathbf{k}_f$  der gestreuten Neutronen zu erkennen, der durch inelastische Streuprozesse verursacht wurde. Abgesehen davon ist keine strukturierte diffuse Streuung zu erkennen.

## 4.1 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.800}$

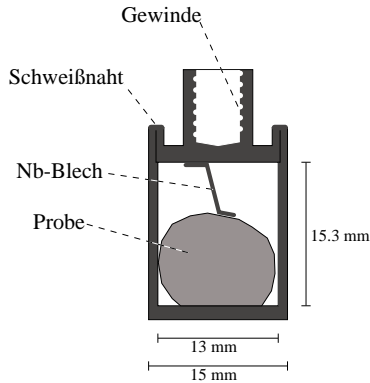
Der Kristall wurde nun, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, bis zur Zusammensetzung  $\text{CeO}_{1.800}$  reduziert und in einer Argon-Handschuhbox in den in Abbildung 4.2 beschriebenen Niobbehälter eingesetzt, mit der  $(1\bar{1}0)$ -Fläche nach unten gerichtet. Dieser war in einer Schweißkammer montiert, die in der Argonbox gasdicht verschlossen und danach evakuiert wurde. Die Schweißkammer wurde dann in eine Elektronenstrahlschweißanlage eingebaut und unter Vakuum geöffnet, sodaß der Niobbehälter verschweißt werden konnte. Somit war der Kristall unter Vakuum gasdicht gekapselt.

Der gekapselte Kristall wurde nun in einen Ofen des DNS so eingebaut, daß die Achse des Probenbehälters und damit auch die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Kristalls senkrecht zur Streuebene stand. Die Probe konnte im Ofen um die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Winkel  $\varphi$ ) gedreht werden, ohne daß dabei Ofenteile (abgesehen vom Probenhalter) bewegt wurden, sodaß die Streustrahlung der Ofenteile unabhängig von  $\varphi$  war. Die Probentemperatur wurde mittels eines Thermoelements, das am Probenhalter angebracht war, gemessen. Die Abсолютgenauigkeit der Temperaturmessungen wurde auf ca.  $\pm 10 \text{ K}$  abgeschätzt. Die Leermessungen zur Bestimmung des Untergrundes wurden mit allen Ofenbauteilen vorgenommen, sodaß die davon verursachte Streuintensität als Untergrund abgezogen werden konnte. Die von der Niobkapsel verursachte Streuintensität konnte jedoch nicht abgezogen werden, da sie sich sehr stark in Abhängigkeit von  $\varphi$  geändert hat, sodaß alle folgenden Messungen einen intensiven Debye-Scherrer-Ring des  $111$ -Reflexes von Niob aufweisen. Die Messungen wurden wieder mit der Wellenlänge  $3.3 \text{ \AA}$  durchgeführt. Es wurden Messungen in der nullten Schicht der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, also in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene und in der Schicht  $0.25$  der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, also in einer Parallelebene zur  $(1\bar{1}0)$ -Ebene, die gegenüber dieser um  $0.25 \cdot [1\bar{1}0]$  verschoben ist, durchgeführt. Die Schichtdicke im  $\mathbf{Q}$ -Raum betrug entsprechend der Position der Detektorblenden  $\pm 0.15$  in der Schicht Null (also  $\pm 0.15 \cdot [1\bar{1}0]$ ) und  $\pm 0.1$  in



**Abbildung 4.1:** Konturdarstellung der Streuintensität des unreduzierten Ausgangskristalls in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene, gemessen bei Raumtemperatur mit einer Wellenlänge von  $3.3 \text{ \AA}$ .

Die  $111$ -,  $200$ - und  $220$ -Reflexe fehlorientierter Kristallbereiche bilden Ringe, deren Intensitäten im Vergleich zu den Intensitäten der entsprechenden Reflexe des Einkristalls aber gering sind. Da ohne Energieselektion gemessen wurde, sind  $\lambda/2$ -Reflexe und am  $220$ -Reflex ein Schweif zu sehen, der durch inelastische Streuprozesse verursacht wird. Die hellen Bögen, die von den starken Reflexen ausgehen und die äußere Hälfte der Darstellung durchziehen, wurden durch eine Überlastung der Zähl Elektronik durch die hohen Zählraten bei den Reflexen verursacht.



**Abbildung 4.2:** Skizze des zur Probenkapselung verwendeten Niobbehälters. Die  $(1\bar{1}0)$ -Fläche des Probenkristalls lag auf dem Boden des Behälters, der Kristall wurde mittels eines Niob-Blechbügels, der am Behälterdeckel angeschweißt war, festgehalten.

der Schicht 0.25. Die elastischen Streuintensitäten wurden mittels der Flugzeitmethode mit einer Energiebreite von  $\pm 1.5$  meV gemessen. Bei allen folgenden Konturdarstellungen der Streuintensität sind die Graustufen gleich skaliert, sodaß die Grafiken einen direkten Vergleich der Streuintensitäten erlauben.

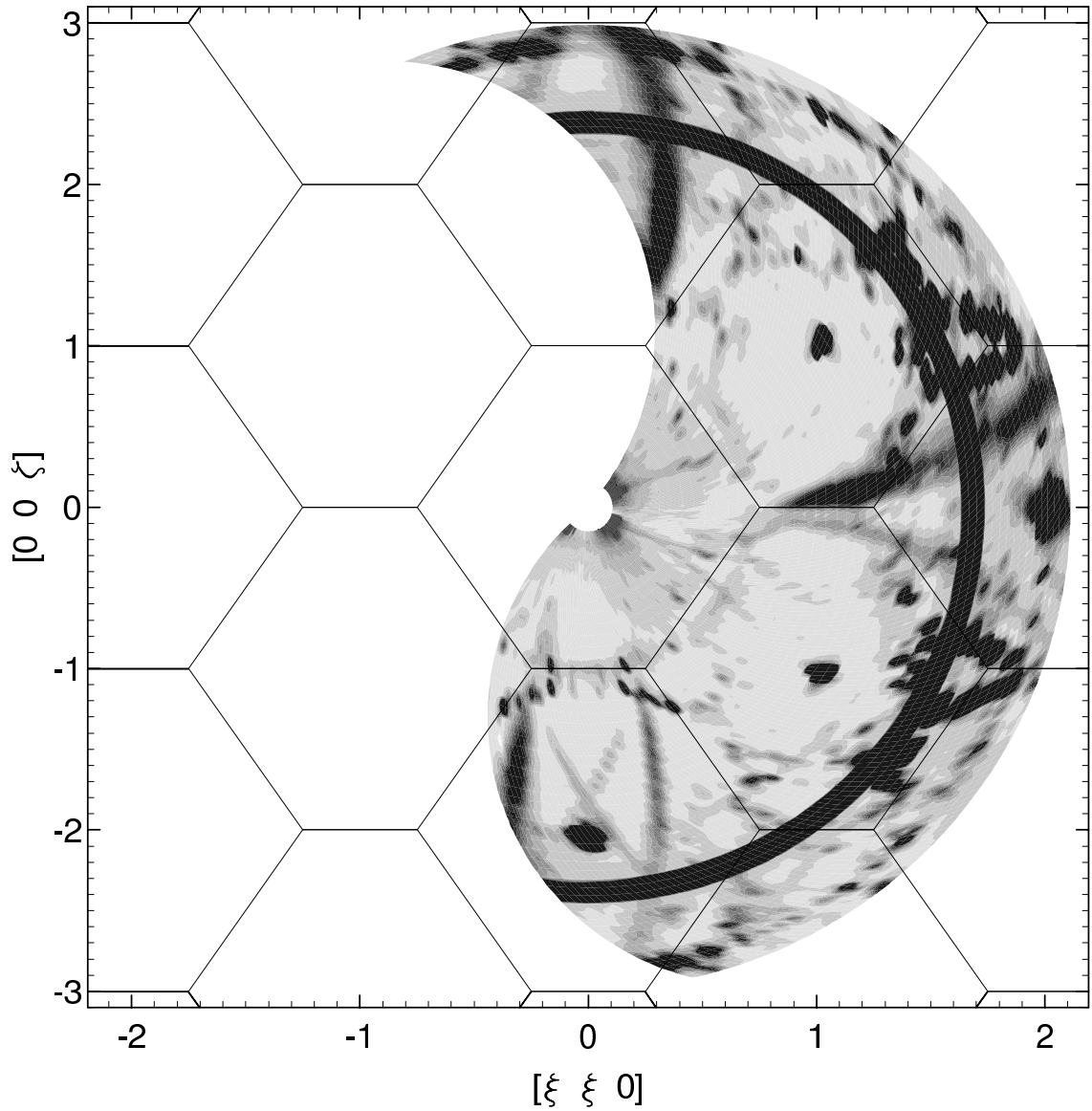
#### 4.1.1 Messungen bei Raumtemperatur

Abbildung 4.3 zeigt den elastischen Anteil der Streuintensität in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Es ist eine große Anzahl von Überstruktureflexen zu sehen, die insbesondere in den Bereichen  $\xi\xi\xi$  mit  $\xi = 1.6 \pm 0.3$ ,  $|\zeta| = 1.0 \pm 0.4$  sowie  $\xi = 1.3 \pm 0.2$ ,  $|\zeta| = 1.6 \pm 0.2$  sehr intensiv sind und sehr dicht beieinander liegen. Im Bereich  $\xi = 1.6 \pm 0.3$ ,  $\zeta = 1.0 \pm 0.4$  liegen die Überstruktureflexe im Rahmen der hier gegebenen Meßgenauigkeit auf den Geraden  $[\xi\xi\xi/2]$  und  $[\xi\xi2-\xi/2]$  und sind spiegelsymmetrisch zur Ebene  $\zeta = 1$  angeordnet, wobei ihre Intensitäten jedoch unterschiedlich sind. Die Anordnung der Überstruktureflexe weist kubische Symmetrie auf. Eine genaue Untersuchung einiger Überstruktureflexprofile wird in Abschnitt 5.1.1 beschrieben.

Außerdem sind in den Bereichen  $\xi\xi\xi$  mit  $0.8 < \xi < 2.1$ ,  $0 \leq |\zeta| < 0.9$  und  $\xi = 0.3 \pm 0.1$ ,  $1.1 \leq |\zeta| < 3$  bogenförmige, ausgedehnte Streuintensitäten sowie sich in den Punkten  $\xi = 0$ ,  $|\zeta| = 1.8$  kreuzende Linien zu sehen. Bei diesen Mustern, deren Intensitätsverteilungen die kubische Symmetrie deutlich verletzen, handelt es sich jedoch um Umweganregungen, bei denen Teile des Ofens oder die Niobkapsel beteiligt sind, denn sie waren bei einer Kontrollmessung mit kleinerer Wellenlänge nicht mehr vorhanden. Außerdem wurden vergleichbare Muster auch bei Messungen anderer Proben, aber mit demselben Versuchsaufbau, beobachtet. Abgesehen von einer gegenüber der Messung an der nicht reduzierten Probe erhöhten isotrop-diffusen Streuung ist also keine diffuse elastische Streuung der Probe zu sehen.

Die Intensität der ringförmig angeordneten Reflexe fehlorientierter Kristallteile wurde durch das Abtrennen der Aufwüchse am Kristall stark reduziert, die  $111$ - und  $200$ -Ringe sind nicht mehr zu erkennen, nur der  $220$ -Ring ist noch deutlich vorhanden. Aufgrund der Energieselektion sind hier keine  $\lambda/2$ -Reflexe und auch kein inelastischer Schweif am  $220$ -Reflex vorhanden. Zum Vergleich mit der Messung am nicht reduzierten Kristall (siehe Abbildung 4.1) zeigt Abbildung 4.4 die gesamte Streuintensität inklusive inelastischer Streuung. Der inelastische Schweif am  $220$ -Reflex hat sich durch die Reduktion nicht



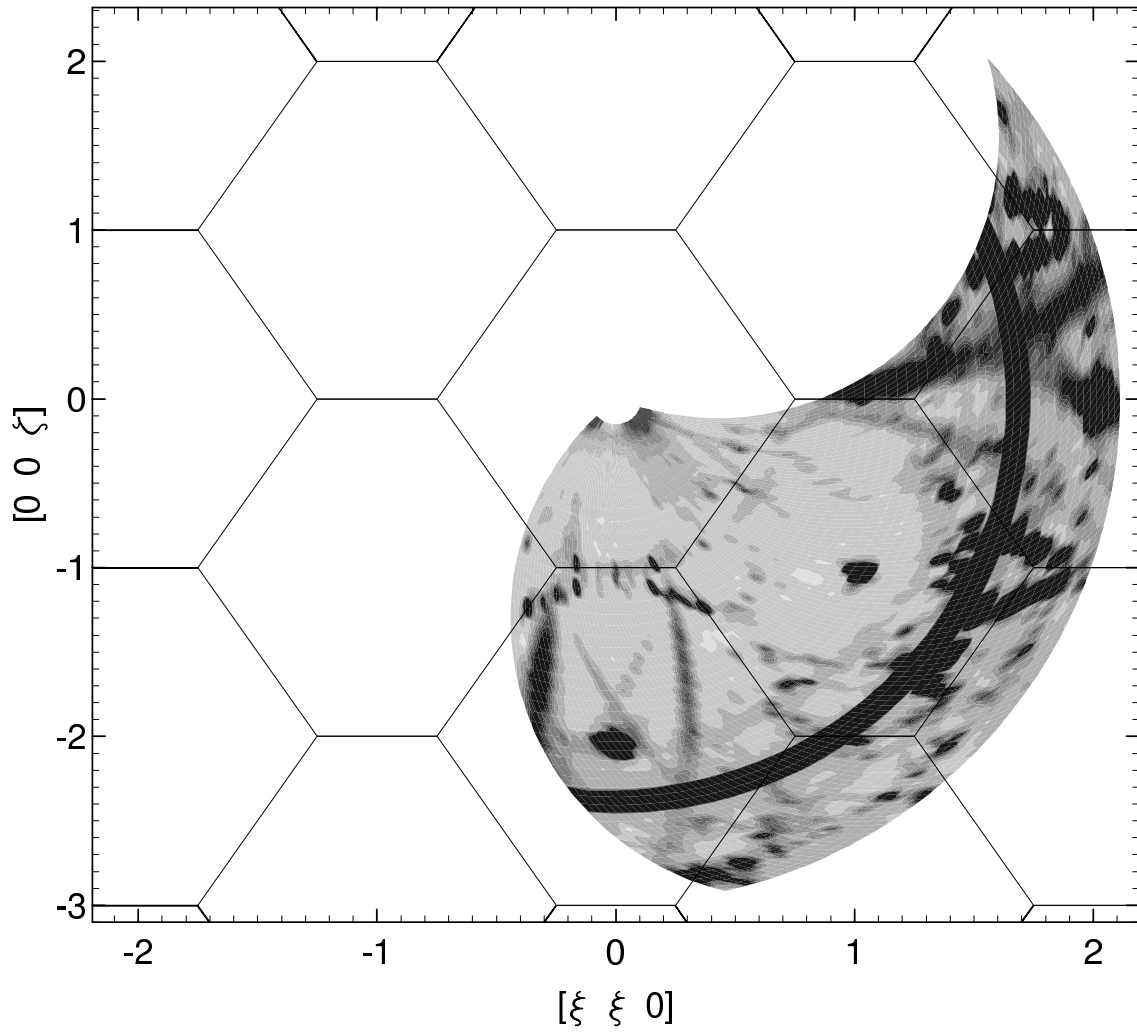


**Abbildung 4.3:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei Raumtemperatur in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene (Schichtdicke  $\pm 0.15$ ).

Es sind zahlreiche Überstrukturreflexe vorhanden, die in den Bereichen  $\xi\xi\zeta$  mit  $\xi = 1.6 \pm 0.3$ ,  $|\zeta| = 1.0 \pm 0.4$  und  $\xi = 1.3 \pm 0.2$ ,  $|\zeta| = 1.6 \pm 0.2$  sehr intensiv sind und dicht beieinander liegen.

Die leichte Assymetrie dieser Reflexe bezüglich der Ebene  $\zeta = 0$  ist durch die unterschiedlichen Auflösungen in  $\varphi$  und  $2\theta$  sowie durch die unterschiedliche Orientierung der hierdurch gegebenen Auflösungsellipse in den verschiedenen Bereichen der dargestellten Ebene bedingt, hat also rein meßtechnische Ursachen.

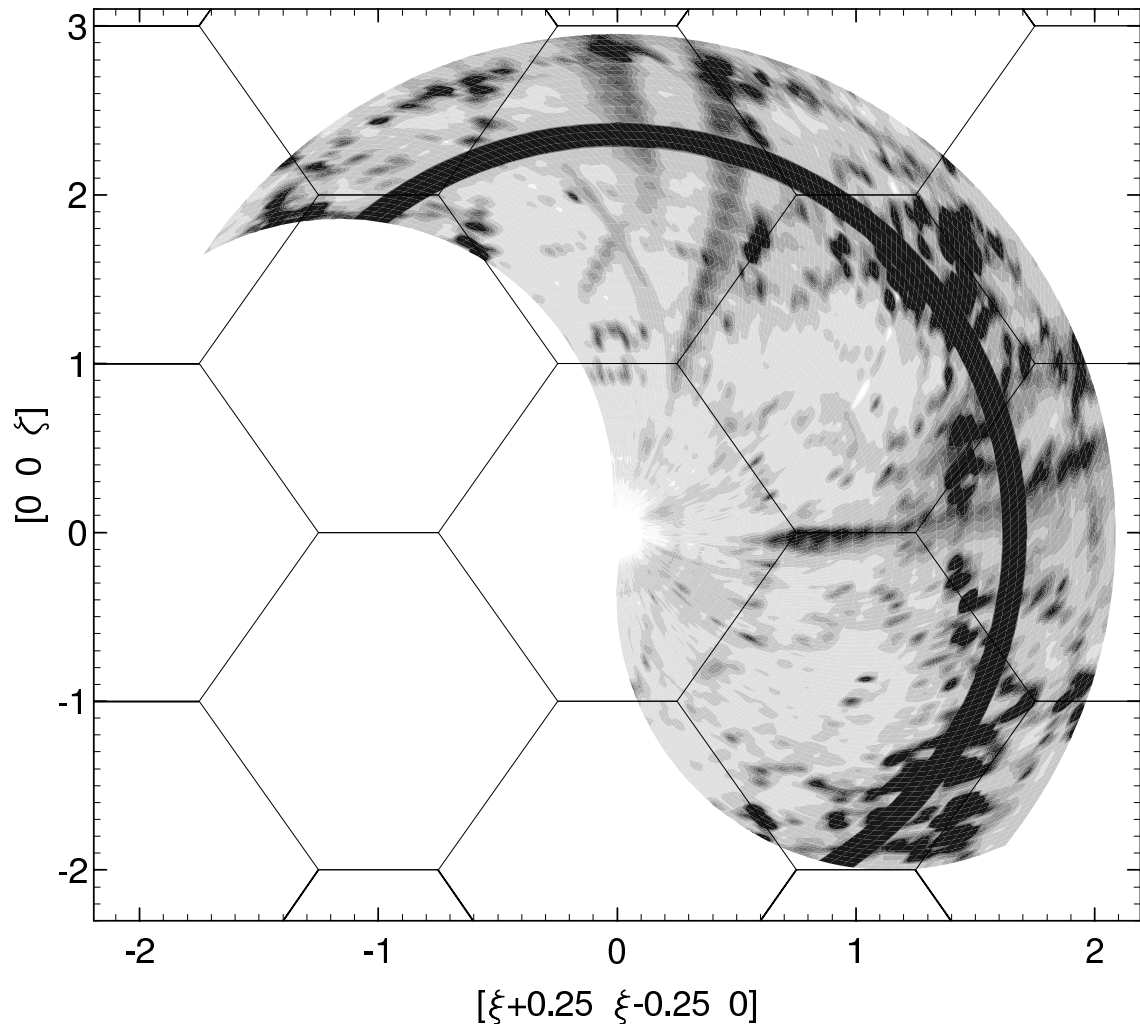
Die bogenförmigen Streuintensitäten in den Bereichen  $\xi\xi\zeta$  mit  $0.8 < \xi < 2.1$ ,  $0 \leq |\zeta| < 0.9$  und  $|\xi| = 0.3 \pm 0.1$ ,  $1.1 \leq |\zeta| < 3$  sowie die sich in den Punkten  $\xi = 0$ ,  $|\zeta| = 1.8$  kreuzenden Linien sind auf Umwegenregungen, bei denen Teile des Ofens oder die Niobkapsel beteiligt sind, zurückzuführen. Eine strukturierte diffus-elastische Streuung der Probe ist nicht vorhanden.



**Abbildung 4.4:** Konturdarstellung der gesamten Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ , elastisch und inelastisch, gemessen bei Raumtemperatur in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Wie auch in Abbildung 4.1 sind hier  $\lambda/2$ -Reflexe und am  $220$ -Reflex ein Schweif, verursacht durch inelastische Streuprozesse, zu sehen.

erkennbar verändert, ebenso sind an den anderen Hauptstruktureflexen keine inelastischen Schweife hinzugekommen.

Abbildung 4.5 zeigt die elastische Streuintensität in der Schicht 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone. Auch hier sind zahlreiche Überstruktureflexe zu sehen, die intensivsten befinden sich im Bereich  $\xi + 0.25 \xi - 0.25 \zeta$  mit  $\xi = 1.45 \pm 0.1$ ,  $0.2 < |\zeta| < 2.0$ . Das Streumuster weist, abgesehen von den durch Umweganregungen entstandenen bogenförmigen Reflexen, wiederum kubische Symmetrie auf. Strukturierte diffuse Streuung ist auch hier nicht zu erkennen.

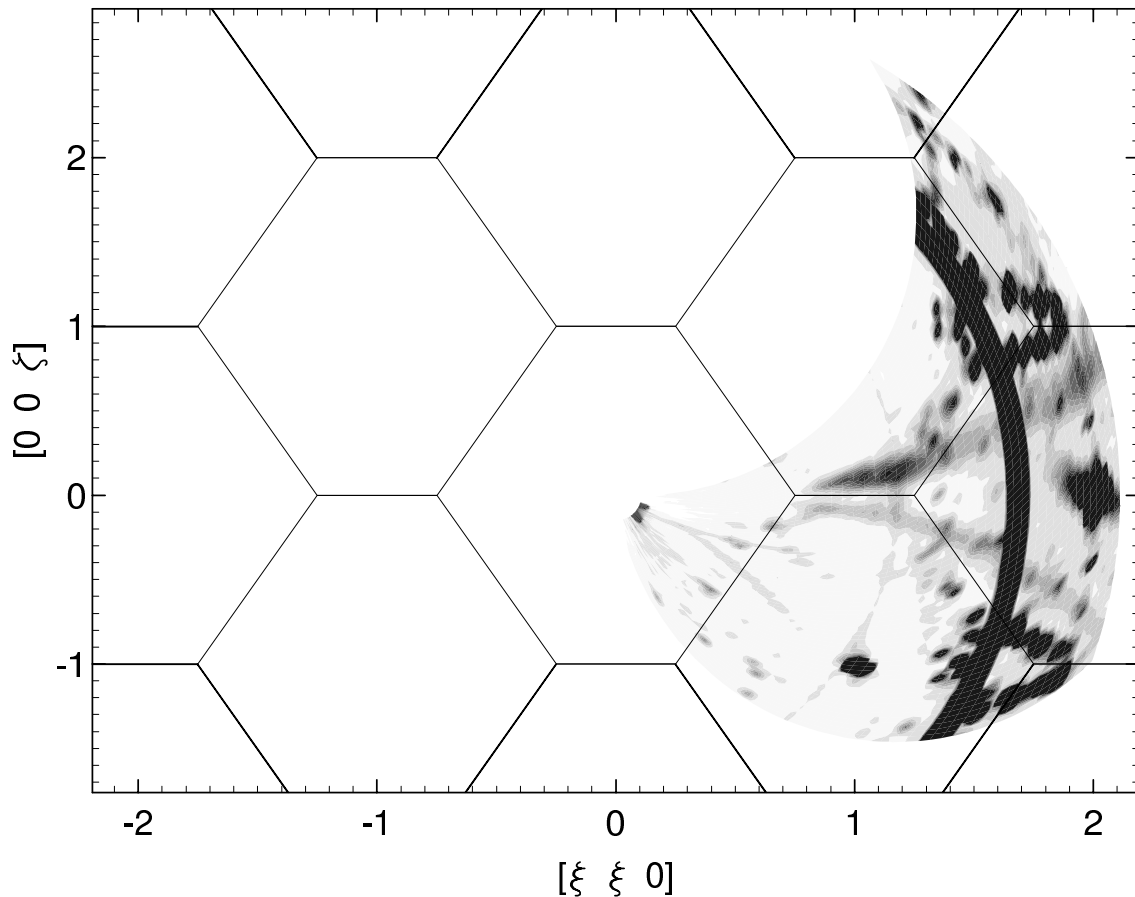


**Abbildung 4.5:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei Raumtemperatur in der Schicht 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone (Schichtdicke  $\pm 0.1$ ). Es sind zahlreiche Überstruktureflexe vorhanden, die intensivsten sind im Bereich  $\xi + 0.25 \xi - 0.25 \zeta$  mit  $\xi = 1.45 \pm 0.1$ ,  $0.2 < |\zeta| < 2.0$ . Auch dieses Bild ist wieder durch Umweganregungen gestört.

### 4.1.2 Veränderung des Streubildes bei Temperaturerhöhung

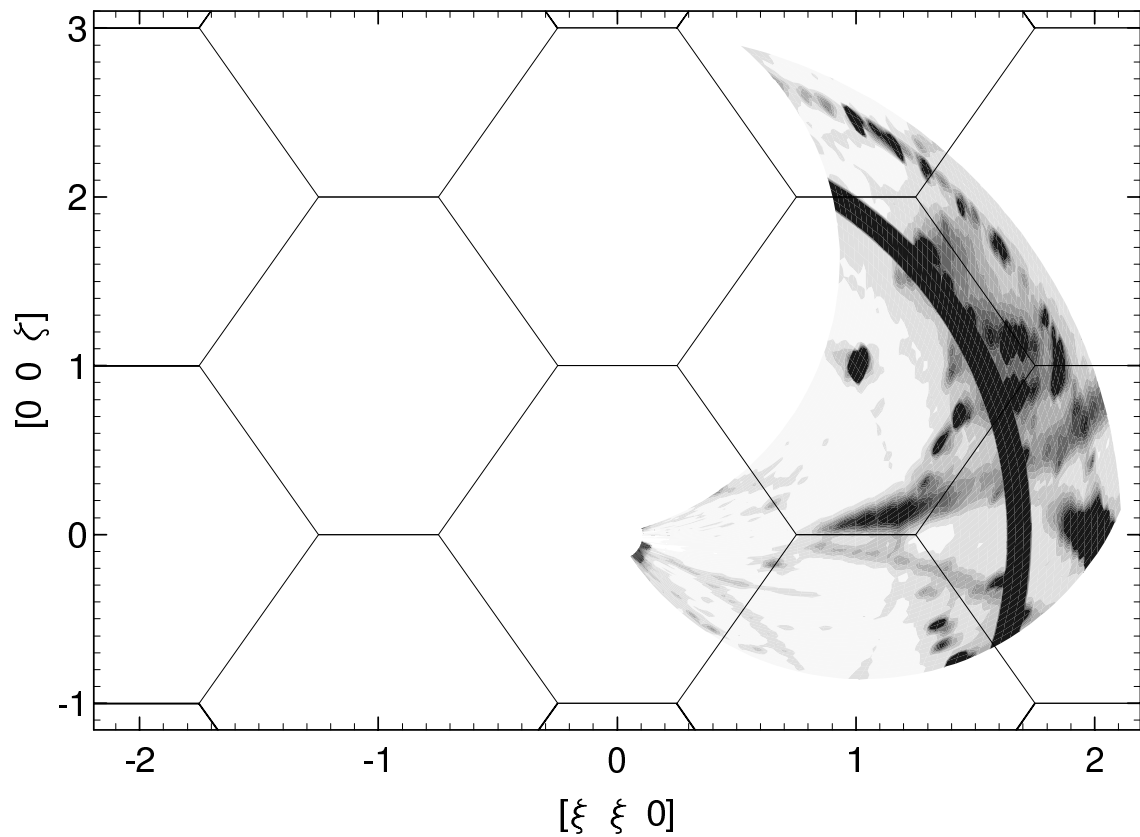
Das Ziel der folgenden Messungen war es, einen groben Überblick über die Veränderungen der Überstruktureflecke sowie über das Auftreten diffuser Streuung bei Temperaturerhöhung zu bekommen. Eine sehr detaillierte Untersuchung der temperaturabhängigen Veränderungen der Überstruktureflecke, bei der die Anzahl der auftretenden Phasenübergänge und die Phasenübergangstemperaturen bestimmt werden konnten, wird in Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

Abbildung 4.6 zeigt die elastische Streuintensität in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene bei 700 K, im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur sind keinerlei signifikante Veränderungen zu erkennen. Bei 850 K sind dann einige der Reflexe im Bereich  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.6 \pm 0.3$ ,  $\zeta = 1.0 \pm 0.4$  und auch im Bereich  $\xi = 1.3 \pm 0.2$ ,  $\zeta = 1.6 \pm 0.2$  verschwunden, und es hat sich ein diffuses Streumuster gebildet, das zwei Maxima bei  $\xi = 1.56$ ,  $\zeta = 1.07$  und bei  $\xi = 1.32$ ,  $\zeta = 1.66$  besitzt, wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Bei 1000 K sind alle Überstruktureflecke verschwunden. Das diffuse Streumuster hat sich erheblich verstärkt,



**Abbildung 4.6:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 700 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

Im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur (Abbildung 4.3) sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

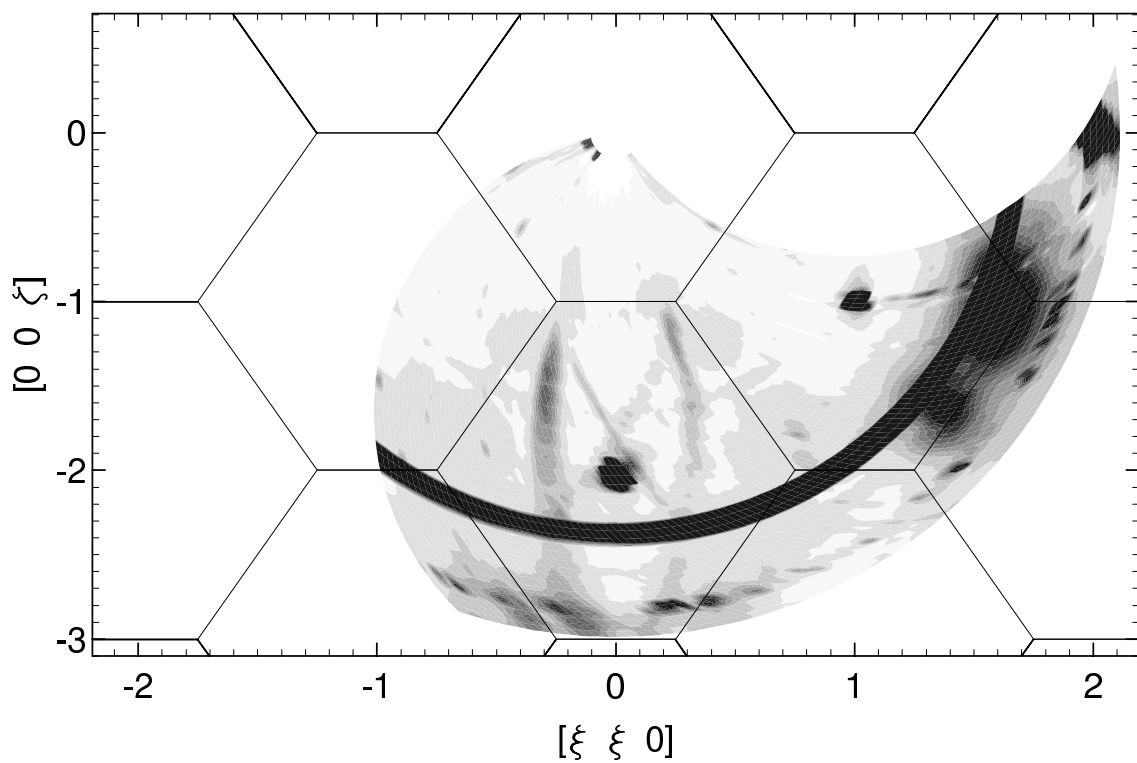


**Abbildung 4.7:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 850 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

Ein Teil der Überstruktureffekte ist nun verschwunden, dafür hat sich ein diffuses Streumuster gebildet, das aus zwei Teilen unterschiedlicher Ausdehnung mit den Maxima bei  $\xi \ \xi \ \zeta$ ,  $\xi = 1.56, \zeta = 1.07$  und bei  $\xi = 1.32, \zeta = 1.66$  besteht.

Die bogenförmigen Streuintensitäten in den Bereichen  $0.8 < \xi < 2.1, 0 \leq |\zeta| < 0.9$  sind wieder auf Umweganregungen zurückzuführen.

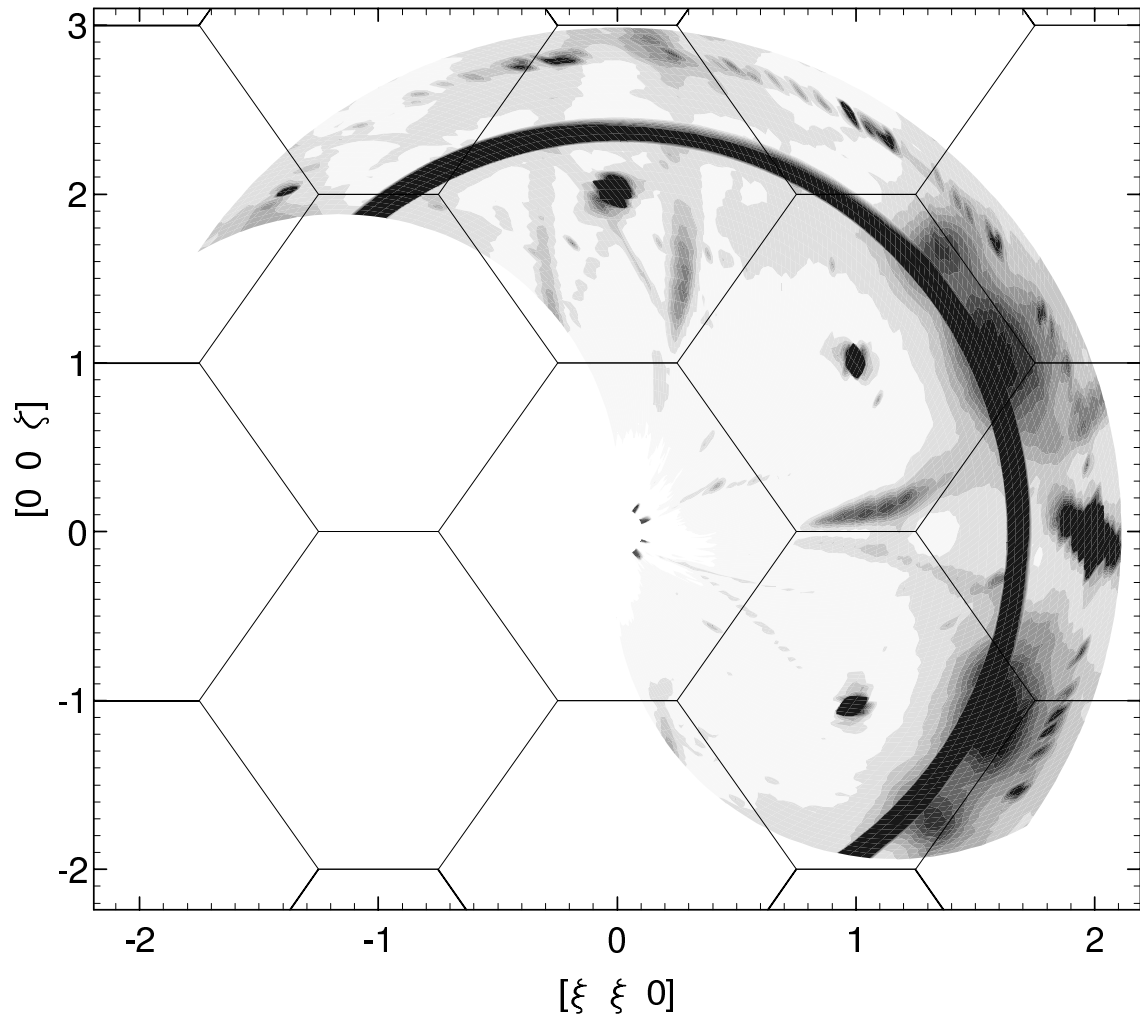
ohne seine Position und Form zu verändern (siehe Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 1000 K in der  $(1 \ \bar{1} \ 0)$ -Ebene. Die Überstruktureffekte sind nun alle verschwunden, das diffuse Streumuster hat sich erheblich verstärkt.

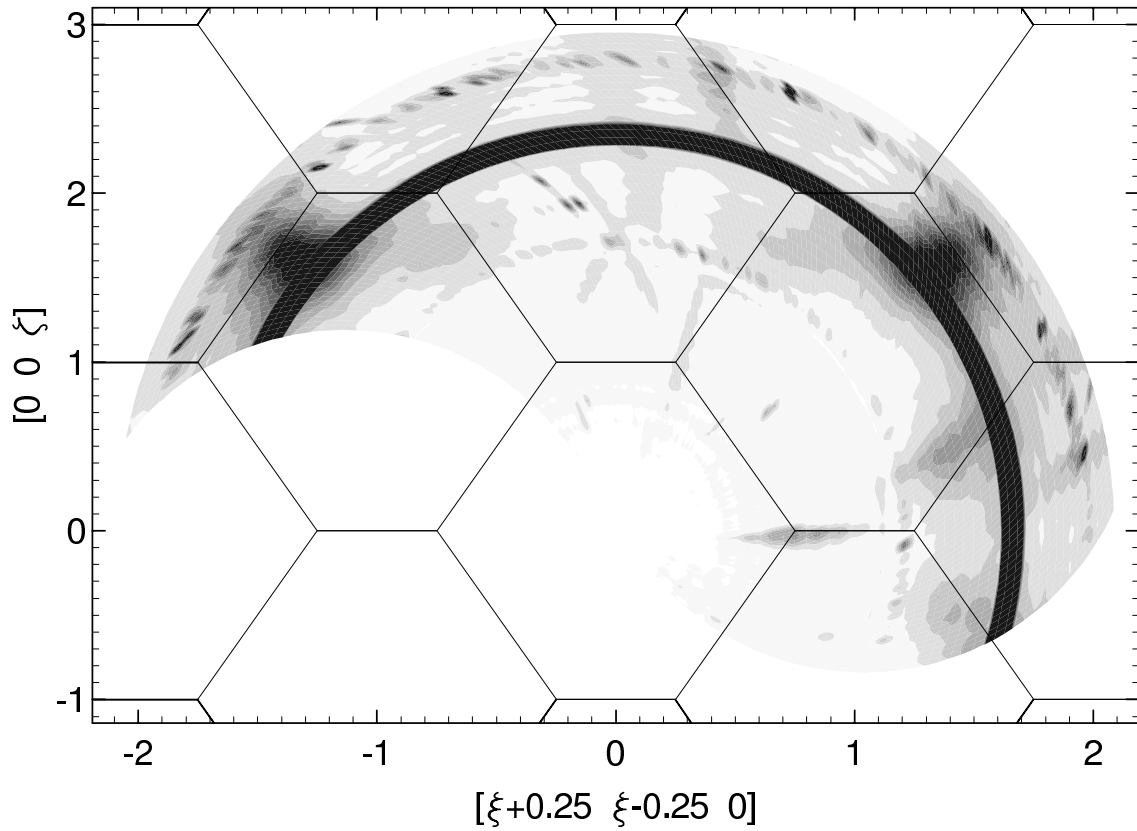
### 4.1.3 Diffuse Streuung bei hoher Temperatur

Bei einer Temperatur von 1270 K wurde schließlich noch einmal in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene, also in der nullten Schicht der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, und in der Schicht 0.25 dieser Zone die elastische Streuintensität gemessen. Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die Ergebnisse. Im Vergleich zu der Messung bei 1000 K ist der Verlauf der diffusen Streuintensität jetzt flacher, die Maxima sind nicht mehr so spitz. Ihre Positionen sind nach wie vor  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.56$ ,  $|\zeta| = 1.07$  und  $\xi = 1.32$ ,  $|\zeta| = 1.66$ . In der Schicht 0.25 sind starke diffuse Maxima bei  $\xi+0.25$   $\xi-0.25$   $\zeta$ ,  $|\xi| = 1.36$ ,  $\zeta = 1.61$  sowie viel schwächere Maxima bei  $\xi = 1.4$ ,  $|\zeta| = 0.5$  zu erkennen. Die störenden Intensitäten, die durch Umweganregungen verursacht wurden,



**Abbildung 4.9:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 1270 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene (nullte Schicht der  $[1\bar{1}0]$ -Zone).

Die diffusen Maxima bei  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.56$ ,  $|\zeta| = 1.07$  und  $\xi = 1.32$ ,  $|\zeta| = 1.66$  sind hier nicht mehr so spitz wie bei 1000 K. Die Störungen durch Umweganregungen sind weitaus schwächer als bei Raumtemperatur.



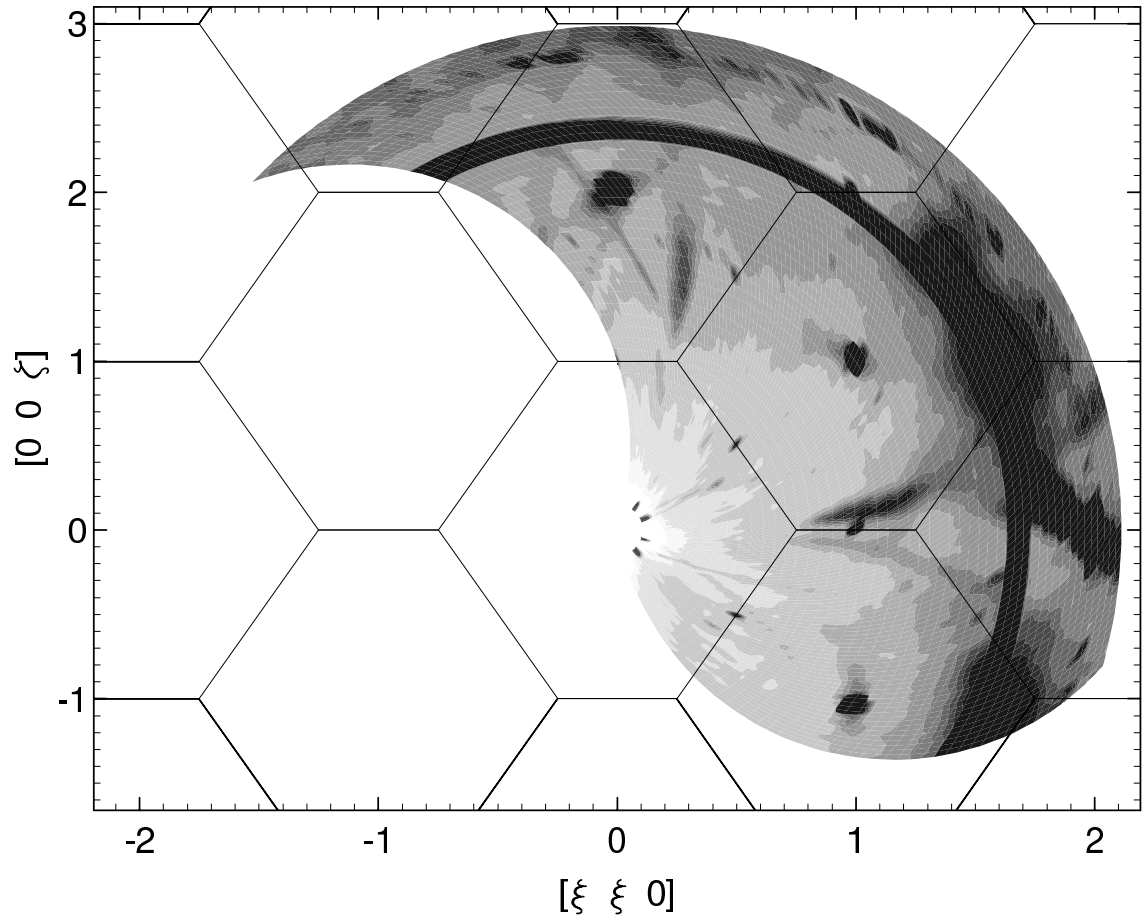
**Abbildung 4.10:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 1270 K in der Schicht 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone.

Bei  $\xi+0.25$   $\xi-0.25$   $\zeta$ ,  $|\xi| = 1.36$ ,  $\zeta = 1.61$  befinden sich starke und bei  $\xi = 1.4$ ,  $|\zeta| = 0.5$  vergleichsweise schwache diffuse Maxima. Die Störungen durch Umweganregungen sind hier kaum noch vorhanden.

sind bei dieser Temperatur sehr viel schwächer als bei Raumtemperatur. Dennoch mußten sie, ebenso wie die Ringe des  $1\bar{1}1$ -Reflexes von Niob und der  $2\bar{2}0$ -Reflexe von den fehlorientierten Teilen des Probenkristalls, für die numerische Auswertung der Messung aus dem Datensatz herausgeschnitten werden.

Abschließend zeigt Abbildung 4.11 die gesamte Streuintensität, elastisch und inelastisch, in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene bei 1270 K. Der inelastische Schweif am  $2\bar{2}0$ -Reflex hat sich gegenüber der Messung bei Raumtemperatur erheblich verstärkt und der inelastische isotrope Untergrund ist höher.





**Abbildung 4.11:** Konturdarstellung der gesamten Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ , elastisch und inelastisch, bei 1270 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

Der Schweif am 220-Reflex hat sich im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur (Abbildung 4.4) erheblich verstärkt und der inelastische isotrope Untergrund ist höher. Der Anstieg des inelastischen Untergrunds mit wachsendem  $|\mathbf{Q}|$  ist darauf zurückzuführen, daß die zur Normierung verwendete Eichmessung an Vanadium bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, es handelt sich also um einen Skalierungsfehler und nicht um ein physikalisches Phänomen der Probe.

## 4.2 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.765}$

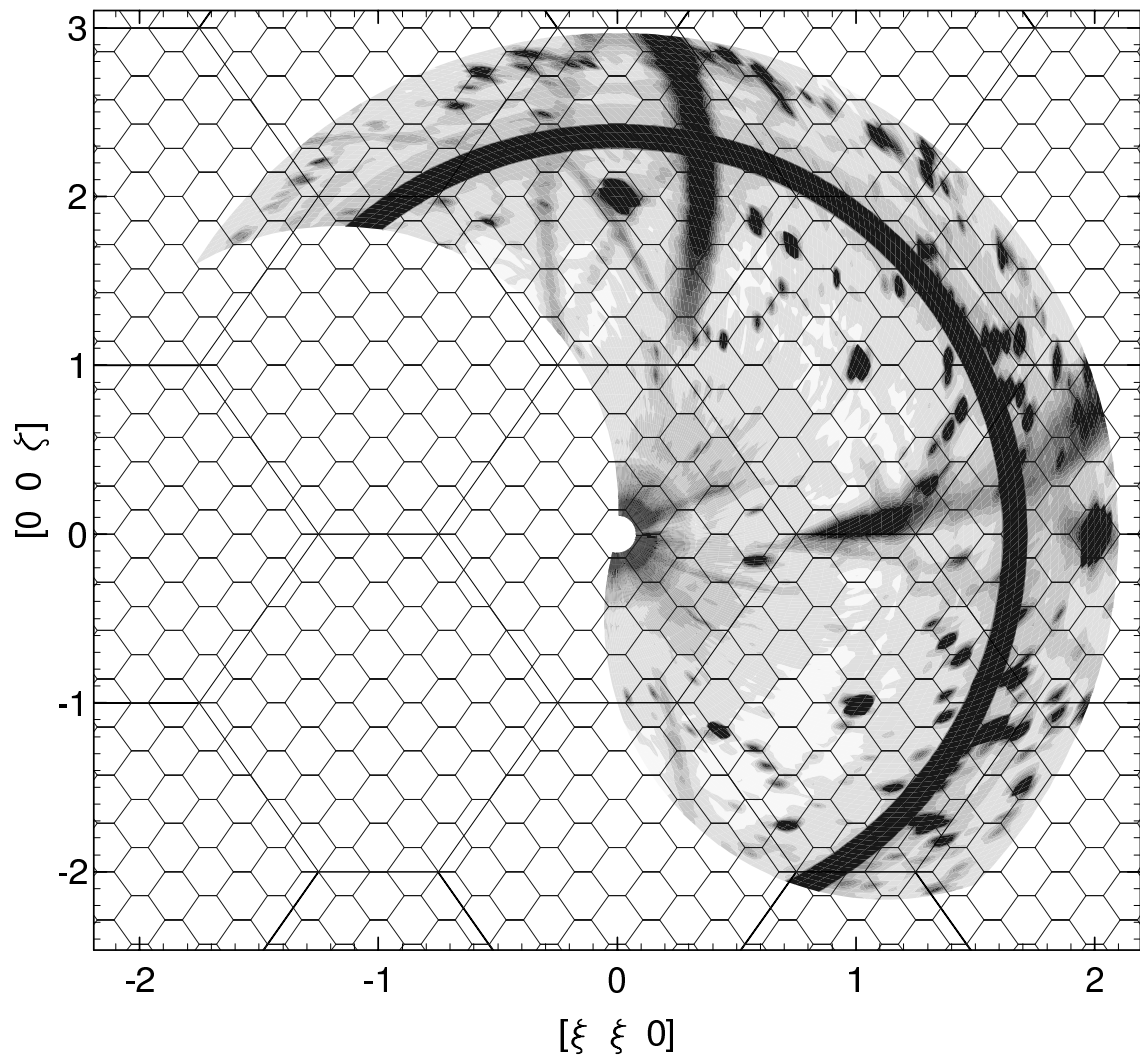
Wie in Abschnitt 4 erläutert wurde, stand für die Messungen am DNS nur ein einziger Kristall zur Verfügung, der ein ausreichendes Probenvolumen hatte. Deshalb mußte zur Messung einer zweiten Reduktionsstufe von  $\text{CeO}_y$  der bereits reduzierte Kristall weiterverwendet werden, was aufgrund der Versprödung des Kristalls bei der Reduktion problematisch war. Um den Kristall nicht auch noch der Belastung der Reoxidation auszusetzen, wurde die Niobkapsel der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in einer Argon-Handschuhbox geöffnet und der Kristall dort in die Reduktionsapparatur eingeschleust. Dann wurde die Probe, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, bis zur Zusammensetzung  $\text{CeO}_{1.765}$  reduziert und anschließend in gleicher Weise wie die Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in einen Niobbehälter eingeschweißt (siehe Abschnitt 4.1). Allerdings waren inzwischen einige große Teile vom Kristall abgebrochen, sodaß die neue Probe, die im folgenden mit  $\text{CeO}_{1.765}$  bezeichnet wird, nur noch ungefähr die Hälfte des Probenvolumens von  $\text{CeO}_{1.800}$  hatte. Die Messungen am DNS wurden wieder mit dem gleichen, bereits in Abschnitt 4.1 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt, die Wellenlänge betrug ebenfalls  $3.3 \text{ \AA}$ . Wiederum sind die Graustufen bei allen folgenden Konturdarstellungen gleich skaliert. Die Skalierung ist so gewählt, daß der Volumenunterschied zur Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  kompensiert wird und somit ein direkter Vergleich der Streuintensitäten beider Zusammensetzungen möglich ist.

### 4.2.1 Messungen bei Raumtemperatur und bei 850 K

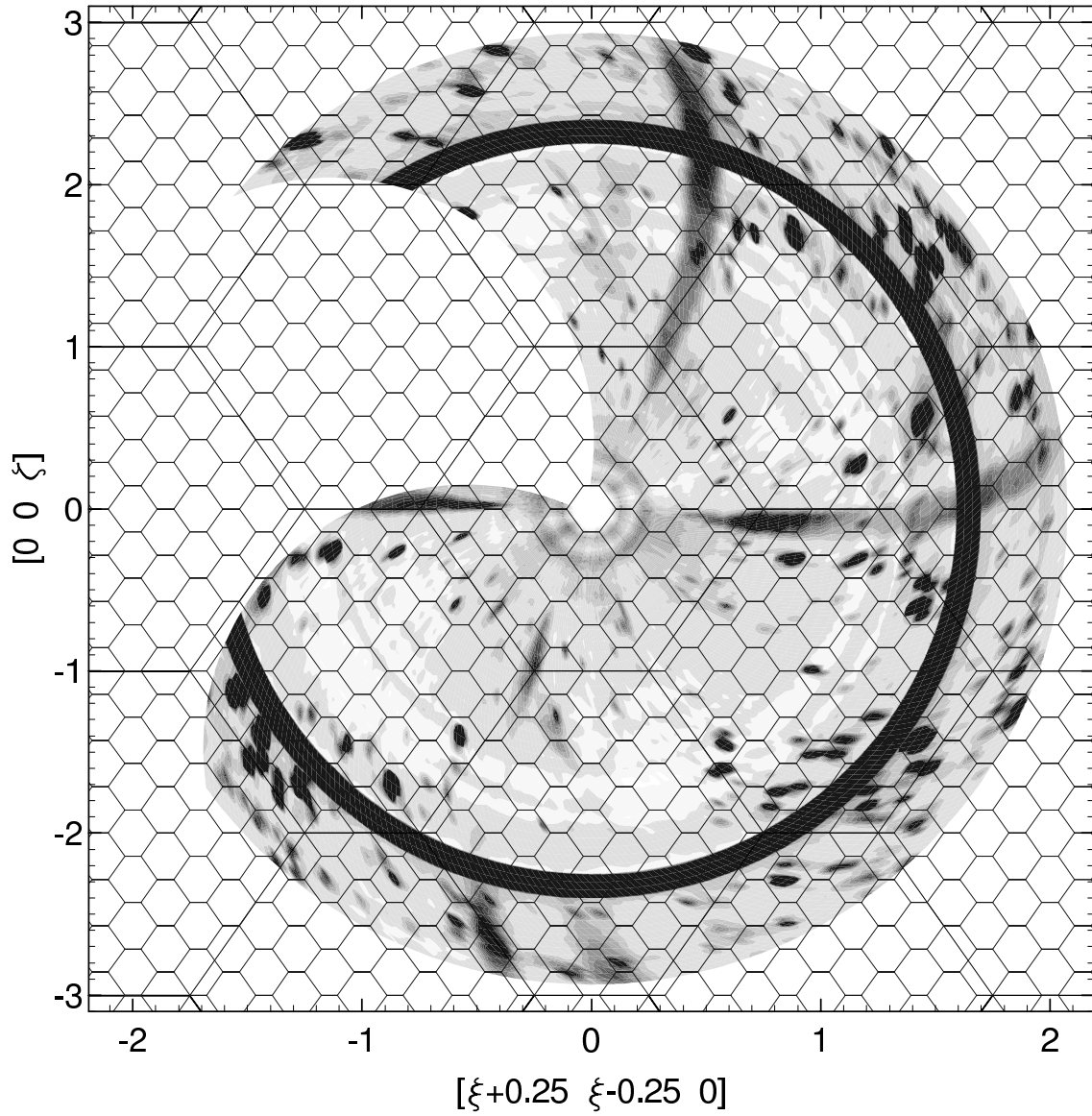
In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind die elastischen Streuintensitäten in den Schichten Null und 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone dargestellt. Zusätzlich zu den Brillouinzonen der Hauptstruktur sind die Brillouinzonen einer siebenfachen kubischen Überstruktur eingezeichnet. Es sind zahlreiche starke Überstrukturreflexe vorhanden, die auf Reflexpositionen der siebenfachen Überstruktur liegen und überdies mit den am Einkristalldiffraktometer SV28 gemessenen Reflexlagen bei der Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  übereinstimmen. Die in der nullten Schicht gemessenen Reflexe liegen danach tatsächlich in der Schicht  $\frac{1}{7} \approx 0.143$  (in Übereinstimmung mit der Schichtdicke  $\pm 0.15$  bei der Messung, siehe Abschnitt 4.1), was erklärt, daß die Reflexe nicht in den Zentren der Brillouinzonen der Überstruktur liegen, sondern jeweils um  $\Delta\xi = \frac{1}{7}$  verschoben sind. Die in der Schicht 0.25 (Schichtdicke  $\pm 0.15$ ) gemessenen Reflexe liegen in der Schicht  $\frac{2}{7} \approx 0.286$  und befinden sich folglich in den Zentren der Brillouinzonen. Die zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Reflexe weisen keine kubische Symmetrie auf, es liegt also keine Gleichverteilung der Volumenanteile der acht verschiedenen Domänen vor.

Zusätzlich sind aber auch einige Überstrukturreflexe zu sehen, die nicht mit einer siebenfachen Überstruktur vereinbar sind, in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegen die meisten dieser Reflexe in den Bereichen  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.6 \pm 0.2$ ,  $|\zeta| = 1.0 \pm 0.2$ . Es muß also neben  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  mindestens noch eine weitere Phase in der Probe vorhanden sein. Außerdem gibt es Reflexe, die zwar mit einer siebenfachen Überstruktur vereinbar erschienen, die aber nicht mit den Reflexlagen von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  übereinstimmen, wie z.B. der Reflex  $(\xi, \zeta) \approx (\frac{10}{7}, \frac{5}{7})$ .

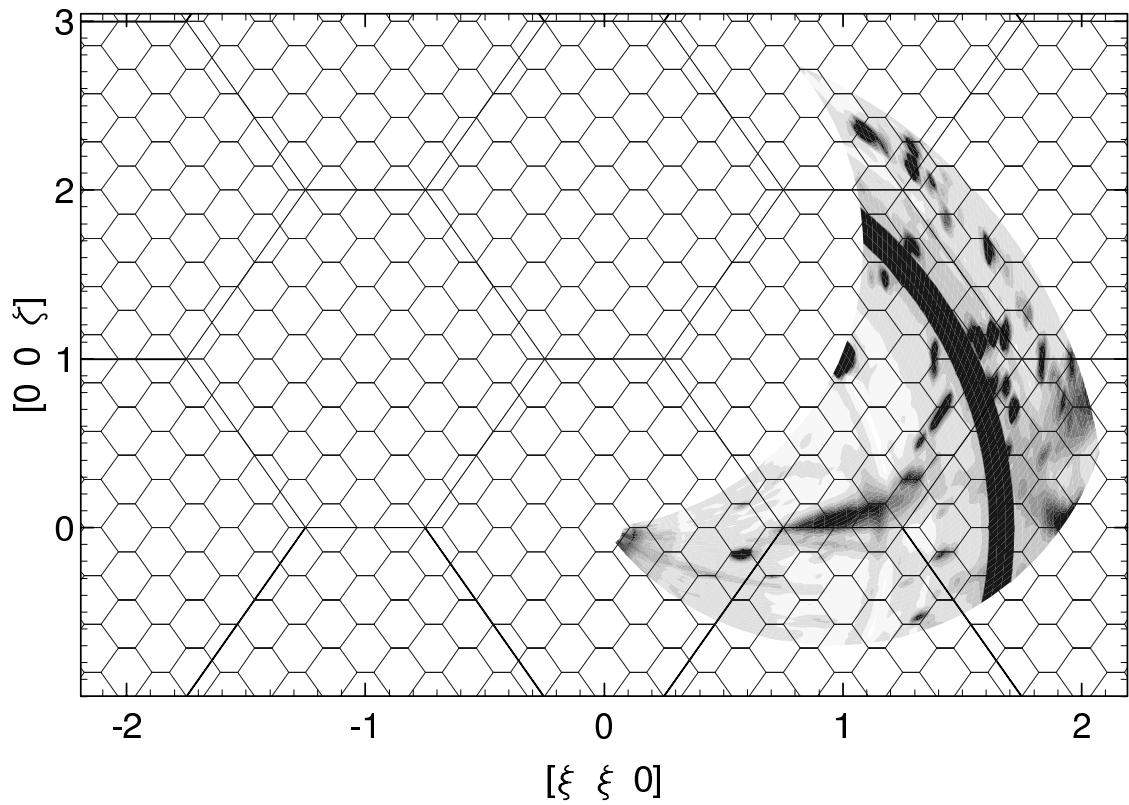
Die in Abbildung 4.14 dargestellte Messung in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene bei 850 K zeigt nur geringfügige Veränderungen der Intensitäten einiger Reflexe, diffuse Streuung ist im Gegensatz zur Messung an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 850 K (siehe Abbildung 4.7) noch keine erkennbar.



**Abbildung 4.12:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei Raumtemperatur in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene (Schichtdicke  $\pm 0.15 \cdot [1\bar{1}0]$ ). Viele der Überstruktureffekte liegen auf Positionen, die der siebenfachen Überstruktur  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  entsprechen, es sind jedoch auch Reflexe vorhanden, die nicht mit dieser Überstruktur vereinbar sind. Auch hier sind, wie bei den Messungen in Abschnitt 4.1, wieder Störungen durch Umweganregungen zu sehen.



**Abbildung 4.13:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei Raumtemperatur in der Schicht 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone (Schichtdicke  $\pm 0.1$ ). Auch hier sind viele der Überstruktureffekte auf die Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zurückzuführen, aber nicht alle.

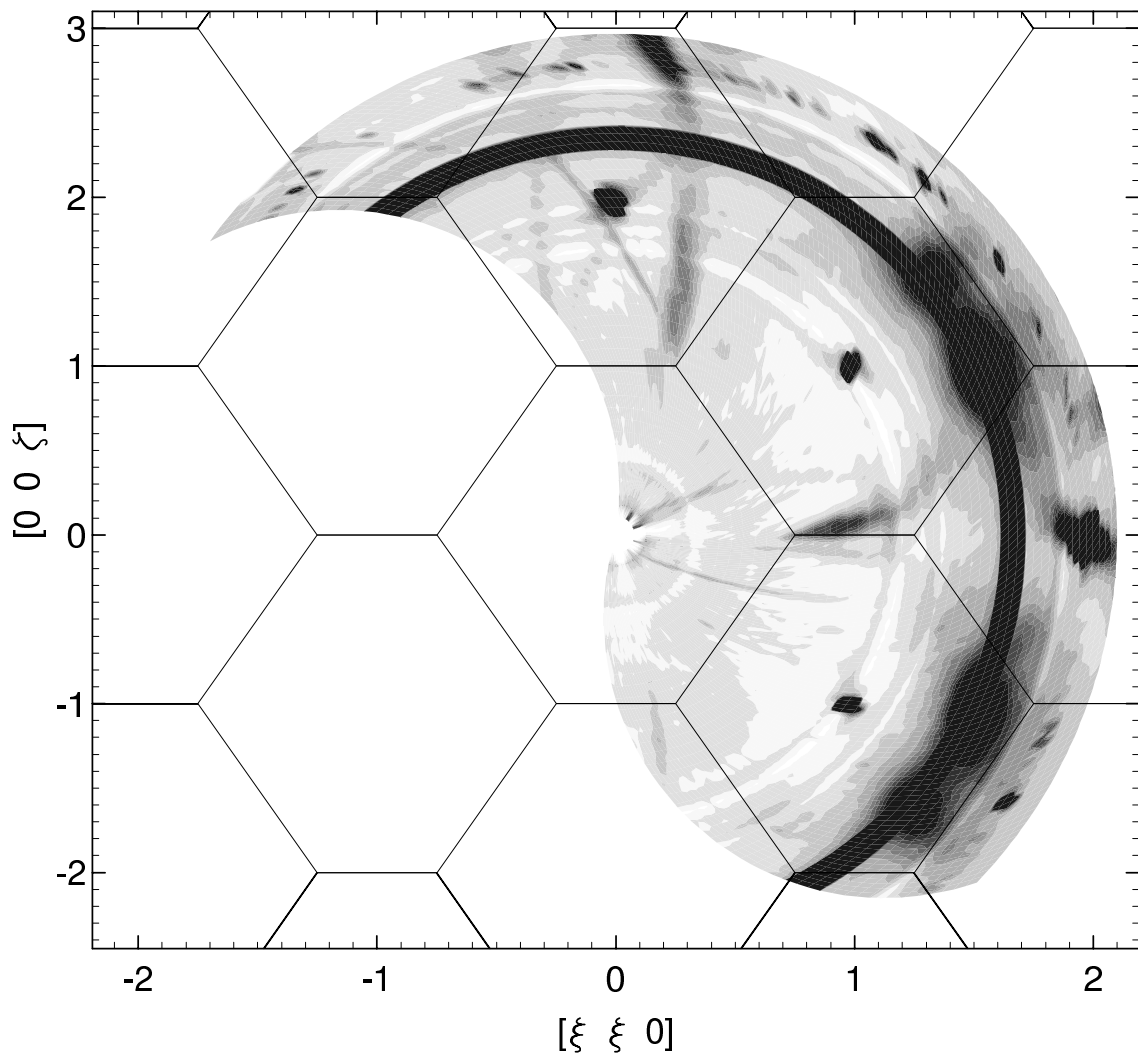


**Abbildung 4.14:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 850 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

Abgesehen davon, daß die schwachen Reflexe bei  $(\xi, \zeta) = (1.33, 1.51)$ ,  $(1.38, 1.40)$  und  $(1.43, 1.29)$  (am äußeren Rand des Niob-Rings in Abbildung 4.12) verschwunden sind und sich die Intensitäten einiger anderer Reflexe abgeschwächt haben, sind keine Veränderungen gegenüber der Messung bei Raumtemperatur zu erkennen, insbesondere sind noch keine diffusen Streumuster vorhanden.

### 4.2.2 Diffuse Streuung bei hoher Temperatur

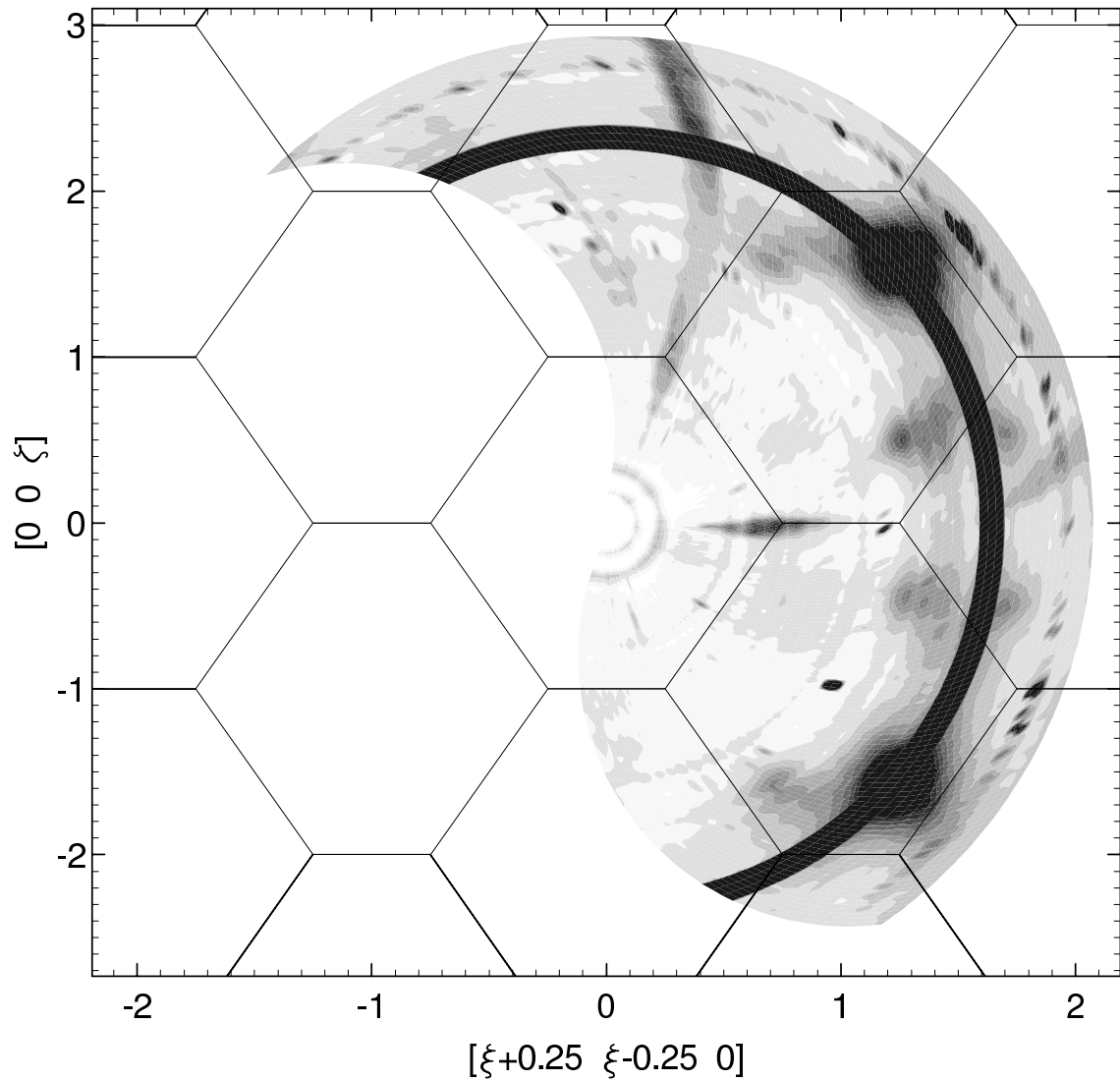
Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen die elastischen Streuintensitäten in den Schichten Null und 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone bei einer Temperatur von 1270 K. Alle Überstrukturereflexe sind nun verschwunden und es ist wieder ein diffuses Streumuster entstanden, welches dem bei der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  gemessenen sehr ähnlich ist, allerdings hat es sich geringfügig, aber eindeutig sichtbar, zu kleineren  $\mathbf{Q}$ -Werten hin verschoben. Die Maxima in der nullten Schicht liegen jetzt bei  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.52$ ,  $|\zeta| = 1.02$  und bei  $\xi = 1.28$ ,  $|\zeta| = 1.59$ . In der



**Abbildung 4.15:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 1270 K in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

Die diffusen Maxima liegen bei  $\xi\xi\zeta$ ,  $\xi = 1.52$ ,  $|\zeta| = 1.02$  und  $\xi = 1.28$ ,  $|\zeta| = 1.59$ . und sind damit im Vergleich zu der Messung an  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.9) zu kleineren  $\mathbf{Q}$ -Werten hin verschoben.

Wieder sind schwache Störungen durch Umweganregungen zu sehen.



**Abbildung 4.16:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 1270 K in der Schicht 0.25 der  $[1\bar{1}0]$ -Zone.

Die starken diffusen Maxima liegen bei  $\xi+0.25 \ \xi-0.25 \ \zeta$ ,  $\xi = 1.24$ ,  $|\zeta| = 1.56$ , die schwachen bei  $\xi = 1.3$ ,  $|\zeta| = 0.5$ . Noch schwächere Maxima sind bei  $\xi = 1.7$ ,  $|\zeta| = 0.5$  und bei  $\xi = 0.7$ ,  $|\zeta| = 1.6$  zu erkennen.

Schicht 0.25 liegen die starken Maxima jetzt bei  $\xi+0.25 \ \xi-0.25 \ \zeta$ ,  $\xi = 1.24$ ,  $|\zeta| = 1.56$  und die schwachen bei  $\xi = 1.3$ ,  $|\zeta| = 0.5$ . Außerdem haben sich weitere noch schwächere Maxima bei  $\xi = 1.7$ ,  $|\zeta| = 0.5$  und bei  $\xi = 0.7$ ,  $|\zeta| = 1.6$  herausgebildet, dort waren bei der Messung an  $\text{CeO}_{1.800}$  nur Ausläufer der stärkeren Maxima zu sehen.

### 4.3 Auswertung der Messungen

Das Ziel der Untersuchungen war es, Informationen über die Korrelationen zwischen den Sauerstoffleerstellen in der Hochtemperaturphase von  $\text{CeO}_y$ , in der die Sauerstoffleerstellen keine Fernordnung mehr aufweisen, zu erhalten. Im folgenden Abschnitt wird einleitend die mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Defektkorrelationen und diffuser Streuung dargestellt. In den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 werden dann die Ergebnisse der Meßdatenauswertung mit verschiedenen Ansätzen beschrieben.

#### 4.3.1 Mathematische Beschreibung der Streuung an Kristallen mit Defekten

Die elastische Streufunktion  $S_{\text{el}}(\mathbf{Q})$  bei einem Streuvektor  $\mathbf{Q}$  (mit  $|\mathbf{Q}| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ ) von einer Probe, bestehend aus  $N$  Atomen mit den Streuamplituden  $f_n$  an den Orten  $\mathbf{R}_n$ , ist gegeben durch

$$\begin{aligned} S_{\text{el}}(\mathbf{Q}) &= \left| \sum_n^N f_n \cdot \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_n) \right|^2 = \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \left[ \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}) + \exp(-i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}) \right] = \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \cos(\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}) \quad , \quad (4.1) \end{aligned}$$

wobei  $\tilde{\mathbf{R}}_{nm} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$  die  $N^2$  interatomaren Vektoren bezeichnet. Die Streuamplitude  $f_n$  ist die Fouriertransformierte der Streupotentialfunktion  $V_n(\mathbf{R}')$  des Atoms  $n$ . Im Falle der Röntgenstreuung ist das Streupotential durch die Elektronendichteverteilung des Atoms, im Falle der Neutronenstreuung durch die Potentialfunktion der Neutron-Kern-Streuung gegeben. Wegen der räumlichen Ausdehnung der Elektronendichte ist die Streuamplitude im Falle der Röntgenstreuung abhängig von  $\mathbf{Q}$ . Dagegen kann im Falle der Neutronenstreuung der räumliche Verlauf des Streupotentials näherungsweise durch eine Deltafunktion  $\delta(\mathbf{R}')$  beschrieben werden, und somit ist die Streuamplitude, die bei der Neutronenstreuung als Streulänge bezeichnet wird, unabhängig von  $\mathbf{Q}$ .

Die Streufunktion  $S_{\text{el}}(\mathbf{Q})$  ist folglich die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion (verallgemeinerte Pattersonfunktion)  $P(\mathbf{R}) = \sum_{nm}^{N^2} \int d\mathbf{R}' \cdot V_n(\mathbf{R}') V_m(\mathbf{R}' + \tilde{\mathbf{R}}_{nm} - \mathbf{R})$  des gesamten Streupotentials  $V(\mathbf{R}) = \sum_n^N V_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)$ , wobei sich im Falle der Neutronenstreuung die Summanden  $\int d\mathbf{R}' \cdot V_n(\mathbf{R}') V_m(\mathbf{R}' + \tilde{\mathbf{R}}_{nm} - \mathbf{R})$  zu mit den Streulängen multiplizierten Paarfunktionen  $\delta(\mathbf{R} - \tilde{\mathbf{R}}_{nm})$  vereinfachen.

Handelt es sich um eine kristalline Struktur, so lassen sich die Ortsvektoren nach

$$\mathbf{R}_n = \boldsymbol{\tau}_n + \mathbf{r}_n \quad (4.2)$$

in die Summe eines Gittervektors  $\boldsymbol{\tau}_n = u_n \cdot \mathbf{a} + v_n \cdot \mathbf{b} + w_n \cdot \mathbf{c}$  mit den Basisvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  und  $u_n, v_n, w_n \in \mathbb{Z}$  und eines Positionsvektors  $\mathbf{r}_n$ , der die Atomposition innerhalb der Elementarzelle angibt, zerlegen. Im gleichen Sinne gelte die Zerlegung

$$\tilde{\mathbf{R}}_{nm} = \tilde{\boldsymbol{\tau}}_i + \tilde{\mathbf{r}}_{il} \quad \text{mit } i = i(n, m), l = l(n, m). \quad (4.3)$$



Nun läßt sich die Summe über  $n$  und  $m$  in eine Summe über  $N'$  Differenzvektoren  $\tilde{\tau}_i$  des Gitters und in eine Summe über  $N''_i$  Atompaare, die alle zu dem Gitterdifferenzvektor  $\tilde{\tau}_i$  gehören, zerlegen. So ergibt sich

$$S_{\text{el}}(\mathbf{Q}) = \sum_i^{N'} \sum_l^{N''_i} (f f^*)_{il} \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{il}) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\tau}_i) \quad (4.4)$$

mit  $(f f^*)_{il} = f_n f_m^*$ . Die innere Summe über  $l$  läßt sich nach

$$\begin{aligned} \sum_l^{N''_i} (f f^*)_{il} \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{il}) &= \sum_{pq}^{N'''_{ipq}} \sum_s f_p f_q^* \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{ipqs}) \\ &= \sum_{pq}^{N'''_{ipq}} f_p f_q^* \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{ipq}) \rangle \end{aligned} \quad (4.5)$$

weiter umformen in eine Summe über Paare, die aus Atomsorten  $p$  und  $q$  mit den Streuamplituden  $f_p$  und  $f_q$  bestehen.  $N'''_{ipq}$  gibt dabei die Anzahl der  $p$ - $q$ -Paare mit dem Gitterdifferenzvektor  $\tilde{\tau}_i$  an und  $\langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{ipq}) \rangle$  ist der Mittelwert von  $\exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{ipqs})$  über alle diese Paare  $s$ . Wechselt man nun von der Summation über Atome zur Summation über Gitterplätze auf verschiedenen Untergittern, so ist

$$N'''_{ipq} \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{ipq}) \rangle = \sum_{\mu\nu} \tilde{N}_{i\mu\nu} \cdot c_{(p\mu)} \cdot P_{i(p\mu)(q\nu)} \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{r}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \rangle, \quad (4.6)$$

wobei  $c_{(p\mu)}$  die Konzentration der Atomsorte  $p$  auf dem Untergitter  $\mu$  bezeichnet und  $P_{i(p\mu)(q\nu)}$  die Wahrscheinlichkeit angibt, daß sich am Ende des Gitterdifferenzvektors  $\tilde{\tau}_i$  ein Atom vom Typ  $q$  auf einem Untergitterplatz  $\nu$  befindet, wenn sich an dessen Anfang ein Atom  $p$  auf einem Untergitterplatz  $\mu$  befindet.  $\tilde{N}_{i\mu\nu}$  ist die Anzahl der zu  $\tilde{\tau}_i$  gehörenden interatomaren Vektoren, die auf Untergitterplätzen  $\mu$  beginnen und auf Untergitterplätzen  $\nu$  enden.

Den von der *Fernordnung* der Kristallstruktur verursachten Teil der Streufunktion, die *Bragg-Streuung*  $S_B$ , erhält man nun, indem man die für große interatomare Abstände gültigen gemittelten Eigenschaften, also die *mittlere Struktur* betrachtet. Hierfür ergeben sich

$$\lim_{|\tilde{\tau}_i| \rightarrow \infty} P_{i(p\mu)(q\nu)} = c_{(q\nu)} \quad , \quad (4.7)$$

$$\lim_{|\tilde{\tau}_i| \rightarrow \infty} \langle \tilde{\mathbf{r}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle = \tilde{\mathbf{s}}_{(p\mu)(q\nu)} \quad . \quad (4.8)$$

Mit

$$\tilde{\mathbf{r}}_{i(p\mu)(q\nu)s} = \tilde{\mathbf{s}}_{(p\mu)(q\nu)} + \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)s} \quad , \quad (4.9)$$

wobei der Index  $s$ , ähnlich wie in Gleichung 4.5, ein spezielles Atompaar aus der Menge der zu  $(p\mu)(q\nu)$  gehörenden Atompaare bezeichnet, gilt folglich

$$\lim_{|\tilde{\tau}_i| \rightarrow \infty} \langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)s} \rangle = 0 \quad . \quad (4.10)$$

Außerdem soll die Bezeichnung

$$\lim_{|\tilde{\tau}_i| \rightarrow \infty} \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)s}) \rangle =: \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)s}) \rangle \quad (4.11)$$

gelten.  $\mathbf{s}_{(p\mu)}$  ist also der Positionsvektor der Atome  $p$  auf dem Untergitter  $\mu$  in der mittleren Struktur und  $\mathbf{u}_{(p\mu)_n}$  ist der Verschiebungsvektor eines speziellen Atoms  $n$  dieser Atome relativ zur mittleren Atomposition. Somit ergibt sich für die Bragg-Streuung

$$S_B = \sum_i^{N'} \sum_{pq\mu\nu} \tilde{N}_{i\mu\nu} f_p f_q^* c_{(p\mu)} c_{(q\nu)} \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)}) \rangle \cdot \exp(i\mathbf{Q}(\tilde{\mathbf{s}}_{i(p\mu)(q\nu)})) \quad , \quad (4.12)$$

wobei

$$\tilde{\mathbf{S}}_{i(p\mu)(q\nu)} = \tilde{\mathbf{r}}_i + \tilde{\mathbf{s}}_{(p\mu)(q\nu)} \quad . \quad (4.13)$$

Der von der *Nahordnung* verursachte Teil der Streufunktion, die *diffuse elastische Streuung*  $S_{\text{elD}}$ , ergibt sich aus der gesamten elastischen Streufunktion nach Abzug der Bragg-Streuung zu

$$\begin{aligned} S_{\text{elD}} &= S_{\text{el}} - S_B \\ &= \sum_i^{N'} \sum_{pq\mu\nu} \tilde{N}_{i\mu\nu} f_p f_q^* c_{(p\mu)} \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{s}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \\ &\quad \cdot [P_{i(p\mu)(q\nu)} \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \rangle - c_{(q\nu)} \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)}) \rangle] \quad . \end{aligned} \quad (4.14)$$

Wegen der Grenzwerte 4.7 und 4.11 verschwinden die Beiträge großer interatomarer Abstände, sodaß die Summe  $\sum_i$  nur über  $\tilde{N}$  relativ kurze interatomare Abstände ausgeführt werden muß. Für kurze interatomare Abstände gilt außerdem  $\tilde{N}_{i\mu\nu} \simeq N_P$ , wobei  $N_P$  die Anzahl der primitiven Einheitszellen im Kristall bezeichnet. Desweiteren werden im folgenden die Wahrscheinlichkeiten  $P_{i(p\mu)(q\nu)}$  durch den Warren-Cowley-Nahordnungsparameter

$$\alpha_{i(p\mu)(q\nu)} := 1 - \frac{P_{i(p\mu)(q\nu)}}{c_{(q\nu)}} \quad (4.15)$$

ausgedrückt, der die Werte

$$\begin{aligned} \alpha_{i(p\mu)(q\nu)} &= 1 - \frac{1}{c_{(q\nu)}} < 0 \quad \text{für vollständige Korrelation, also} \quad P_{i(p\mu)(q\nu)} = 1 \quad , \\ \alpha_{i(p\mu)(q\nu)} &= 1 \quad \text{für vollständige Antikorrelation, also} \quad P_{i(p\mu)(q\nu)} = 0 \quad \text{und} \\ \alpha_{i(p\mu)(q\nu)} &= 0 \quad \text{für eine statistische Verteilung, also} \quad P_{i(p\mu)(q\nu)} = c_{(q\nu)} \end{aligned}$$

(für  $c_{(q\nu)} < 1$ ) annimmt. Hiermit ergibt sich

$$\begin{aligned} S_{\text{elD}} &= N_P \sum_i^{\tilde{N}} \sum_{pq\mu\nu} f_p f_q^* c_{(p\mu)} c_{(q\nu)} \cdot \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{s}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \\ &\quad \cdot [(1 - \alpha_{i(p\mu)(q\nu)}) \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \rangle - \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)}) \rangle] \quad . \end{aligned} \quad (4.16)$$

Verwendet man nun die in Gleichung 4.1 gezeigte Umformung  $\sum \exp \dots \rightarrow \sum \cos \dots$ , die Beziehung  $\cos(x+y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y$  sowie die Taylor-Entwicklungen

$$\langle \sin(x) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \langle x^{2n+1} \rangle \quad , \quad \langle \cos(x) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \langle x^{2n} \rangle \quad , \quad (4.17)$$

so erhält man für die diffuse Streufunktion unter Verwendung von

$$\langle (\mathbf{Q} \tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)})^n \rangle = 0 \quad \text{für ungerade } n \quad (4.18)$$

die Reihenentwicklung

$$S_{\text{elD}} = \sum_{n=0}^{\infty} S_{\text{elD}n} \quad (4.19)$$

mit den Komponenten

$$S_{\text{elD}0} = -N_{\text{P}} \sum_i^{\hat{N}} \sum_{pqvw} f_p f_q^* c_{(p\mu)} c_{(q\nu)} \cdot \alpha_{i(p\mu)(q\nu)} \cdot \cos(\mathbf{iQ} \tilde{\mathbf{S}}_{i(p\mu)(q\nu)}) , \quad (4.20)$$

$$S_{\text{elD}1} = -N_{\text{P}} \sum_i^{\hat{N}} \sum_{pq\mu\nu} f_p f_q^* c_{(p\mu)} c_{(q\nu)} \cdot (1 - \alpha_{i(p\mu)(q\nu)}) \mathbf{Q} \langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle \cdot \sin(\mathbf{iQ} \tilde{\mathbf{S}}_{i(p\mu)(q\nu)}) , \quad (4.21)$$

$$S_{\text{elD}2} = -\frac{1}{2} N_{\text{P}} \sum_i^{\hat{N}} \sum_{pq\mu\nu} f_p f_q^* c_{(p\mu)} c_{(q\nu)} \cdot \mathbf{Q} [(1 - \alpha_{i(p\mu)(q\nu)}) \langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle - \langle \tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)} \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{\infty(p\mu)(q\nu)} \rangle] \mathbf{Q}^{\dagger} \cdot \cos(\mathbf{iQ} \tilde{\mathbf{S}}_{i(p\mu)(q\nu)}) \quad (4.22)$$

und so weiter [Wel94]. Die Komponente  $S_{\text{elD}0}$  ist nur von  $\alpha_{i(p\mu)(q\nu)}$ , also von Korrelationen zwischen den Besetzungen der Untergitterplätze abhängig.  $S_{\text{elD}1}$  hängt von den ersten Momenten der Verschiebungskorrelationen  $\langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle$  ab,  $S_{\text{elD}2}$  von den zweiten Momenten  $\langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle$  und so weiter.

#### 4.3.1.1 Elastische und inelastische Streuung

In Gleichung 4.1 wurde nur der elastische Anteil  $S_{\text{el}}(\mathbf{Q}) = S(\mathbf{Q}, \omega = 0)$  der gesamten Streufunktion

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{t} \cdot \exp(\mathbf{i}(\mathbf{Q} \tilde{\mathbf{R}}_{nm}(\tilde{t}) - \omega \tilde{t})) \quad (4.23)$$

betrachtet. Diese stellt im Falle der Neutronenstreuung die streulängengewichtete Summe der Fouriertransformierten der Paarfunktionen  $\delta(\mathbf{R} - \tilde{\mathbf{R}}_{nm}(\tilde{t}))$  dar.  $\mathbf{R}_{nm}(\tilde{t})$  gibt hierbei den interatomaren Vektor zwischen dem Ort von Atom  $n$  zu einem Zeitpunkt  $t_0$  und dem Ort von Atom  $m$  zu einem Zeitpunkt  $t = t_0 + \tilde{t}$  an.

Während die energieintegrale Streufunktion

$$\begin{aligned} S_{\text{int}}(\mathbf{Q}) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{t} \cdot \exp(\mathbf{iQ} \tilde{\mathbf{R}}_{nm}(\tilde{t})) \cdot \delta(\tilde{t}) \\ &= \sum_{nm}^{N^2} f_n f_m^* \cdot \exp(\mathbf{iQ} \tilde{\mathbf{R}}_{nm}(0)) \end{aligned} \quad (4.24)$$

(es gilt:  $(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \exp(i\omega t) = \delta(t)$ ) die summierten Fouriertransformierten der Paarfunktionen bei einer Momentaufnahme der Atompositionen zum Zeitpunkt  $t_0$  darstellt, ist der elastische Anteil

$$S_{\text{el}}(\mathbf{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot S(\mathbf{Q}, \omega) \cdot \exp\left(\frac{-\omega^2}{2\sigma_\omega^2}\right) \quad (4.25)$$

mit der Energieunschärfe  $\sigma_\omega$  die Summe der Fouriertransformierten der über eine Zeitspanne  $\sigma_t = \sigma_\omega^{-1}$  gemittelten Paarfunktionen

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{t} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_t} \exp\left(\frac{-\tilde{t}^2}{2\sigma_t^2}\right) \cdot \delta(\mathbf{R} - \tilde{\mathbf{R}}_{nm}(\tilde{t})) \quad (4.26)$$

#### 4.3.1.2 Thermische Bewegung der Atome

Ersetzt man in Gleichung 4.1 die zeitunabhängigen Ortsvektoren  $\mathbf{R}_n$  durch zeitabhängige Ortsvektoren  $\mathbf{R}_n(t)$  und entsprechend  $\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}$  durch  $\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{R}}_{nm}(\tilde{t}) - \omega\tilde{t}$  und integriert man gemäß Gleichung 4.23 über  $\tilde{t}$ , so erhält man die Streufunktion  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , wobei die Gleichungen 4.1 – 4.22 sinngemäß ihre Gültigkeit behalten. Zerlegt man nun den Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}_{(p\mu)n}(t)$  für ein Atom  $n$  nach

$$\mathbf{u}_{(p\mu)n}(t) = \mathbf{u}_{(p\mu)n}^s + \mathbf{u}_{(p\mu)n}^d(t) \quad (4.27)$$

in einen statischen, zeitunabhängigen Anteil  $\mathbf{u}_{(p\mu)n}^s$  und in einen dynamischen Anteil  $\mathbf{u}_{(p\mu)n}^d(t)$ , der die thermische Bewegung des Atoms beschreibt, so gilt für die in Gleichung 4.14 eingeführten Mittelwerte

$$\begin{aligned} \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}(\tilde{t})) \rangle &= \langle \exp(i\mathbf{Q}[\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^s + \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t})]) \rangle \\ &\simeq \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^s) \rangle \cdot \langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t})) \rangle \quad (4.28) \end{aligned}$$

wobei in der zweiten Zeile die Abhängigkeit der Schwingungsamplituden  $\mathbf{u}_{(p\mu)n}^d(\tilde{t})$  von den statischen Verschiebungen vernachlässigt wurde. Beschränkt man sich näherungsweise auf harmonische Schwingungen, so gilt

$$\langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t})) \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{Q}(\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t}) \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t}))\mathbf{Q}^t\right) \quad (4.29)$$

Zerlegt man nun die Vektoren  $\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)s}^d(\tilde{t}) = \mathbf{u}_{(p\mu)n}^d(0) - \mathbf{u}_{(q\nu)m}^d(\tilde{t})$ ,  $n = n(i, s)$ ,  $m = m(i, s)$ , so erhält man<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t}) \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t}) \rangle &= \langle \mathbf{u}_{(p\mu)}^d \otimes \mathbf{u}_{(p\mu)}^d \rangle + \langle \mathbf{u}_{(q\nu)}^d \otimes \mathbf{u}_{(q\nu)}^d \rangle \\ &\quad - 2 \text{sym} \left( \langle \mathbf{u}_{(p\mu)}^d(0) \otimes \mathbf{u}_{(q\nu)}^d(\tilde{t}) \rangle_i \right) \quad (4.30) \end{aligned}$$

wobei nur  $\langle \mathbf{u}_{(p\mu)}^d(0) \otimes \mathbf{u}_{(q\nu)}^d(\tilde{t}) \rangle_i$  von  $i$  und von  $\tilde{t}$  abhängt. Da das zeitliche Mittel von  $\mathbf{u}_{(p\mu)n}^d(t)$  gleich Null ist, gilt im elastischen Grenzfall

$$\lim_{\sigma_t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{t} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_t} \exp\left(\frac{-\tilde{t}^2}{2\sigma_t^2}\right) \cdot \langle \mathbf{u}_{(p\mu)}^d(0) \otimes \mathbf{u}_{(q\nu)}^d(\tilde{t}) \rangle_i = 0 \quad (4.31)$$

---

<sup>1)</sup>  $\text{sym}(a \otimes b) = \frac{1}{2}(a \otimes b + b \otimes a)$

und somit vereinfacht sich Gleichung 4.29 zu

$$\langle \exp(i\mathbf{Q}\tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)}^d(\tilde{t})) \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{Q}\left(\langle \mathbf{u}_{(p\mu)}^d \otimes \mathbf{u}_{(p\mu)}^d \rangle + \langle \mathbf{u}_{(q\nu)}^d \otimes \mathbf{u}_{(q\nu)}^d \rangle\right)\mathbf{Q}^t\right), \quad (4.32)$$

dies ist nichts anderes als der Temperaturfaktor. Zur Berücksichtigung der thermischen Atombewegungen müssen also bei der Beschreibung der elastischen Streuung (Gleichungen 4.1 – 4.22) die Streuamplituden mit diesem Faktor multipliziert werden.

#### 4.3.2 Auswertungsversuche mittels Anpassung von Korrelationsparametern

Eine Möglichkeit, Messungen der diffusen Neutronenstreuung auszuwerten, besteht darin, eine Modellfunktion nach Gleichung 4.19 an die Meßdaten anzupassen, wobei die Besetzungskorrelationen  $\alpha_{i(p\nu)(q\nu)}$  sowie die Verschiebungskorrelationen erster Ordnung  $\langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle$ , zweiter Ordnung  $\langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \otimes \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle$  usw. als freie Anpassungsparameter dienen. Man muß hierbei die maximale Ordnung der Verschiebungskorrelationen, die bei der Anpassung berücksichtigt wird sowie die maximale Korrelationslänge  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$ , die die Anzahl der zu berücksichtigenden interatomaren Vektoren  $\tilde{\mathbf{S}}_{i(p\mu)(q\nu)} \leq \tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  begrenzt, möglichst klein halten, um möglichst wenige freie Parameter und damit möglichst geringe wechselseitige Abhängigkeiten der einzelnen Parameter voneinander zu bekommen. Andererseits muß das Modell natürlich komplex genug sein, um den experimentellen Befund beschreiben zu können, das heißt,  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  darf nicht kleiner gewählt werden als die tatsächliche Reichweite der Nahordnung und die erforderliche maximale Ordnung der Verschiebungskorrelationen hängt von  $\max(|\mathbf{Q}\langle \tilde{\mathbf{u}}_{i(p\mu)(q\nu)} \rangle|)$  ab, also von der Größe der Atomverschiebungen und vom Radius des ausgemessenen  $\mathbf{Q}$ -Raums.

Für die Anpassungsrechnungen wurden die beiden Messungen der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei 1270 K in der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, Schicht Null und Schicht 0.25, verwendet. Es wurden die Bragg-Reflexe, die Ringe des 111-Reflexes von Niob und der 220-Reflexe von den fehlorientierten Teilen des Probenkristalls sowie die Störungen durch Umweganregungen aus dem Datensatz herausgeschnitten und die verbleibenden Daten aus beiden gemessenen Schichten gleichzeitig verwendet. Da die Reichweite der Nahordnung und die nötige maximale Ordnung der Verschiebungskorrelationen nicht bekannt war, mußten geeignete Werte für  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  und für die maximale Ordnung bei der Auswertung durch Probieren gesucht werden. Zunächst wurde nur die nullte und die erste Ordnung verwendet und  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  stufenweise erhöht. Hierbei zeigte es sich, daß auch mit relativ großen  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  keine brauchbare Anpassung zu erreichen war, da dieses Modell qualitativ nicht dazu in der Lage war, die Intensitätsverteilung im  $\mathbf{Q}$ -Raum zu beschreiben, es traten in der Anpassung intensive diffuse Maxima an Stellen auf, an denen bei der Messung keinerlei Intensität zu beobachten war, z.B. bei  $\xi\xi\zeta$ ,  $|\xi| = 0.7$ ,  $|\zeta| = 1.6$ , und tiefe Minima mit negativen Intensitäten, z.B. bei  $|\xi| = 0.7$ ,  $|\zeta| = 2.5$ . Die Verschiebungen der Atomlagen waren also zu groß, um sie mit der ersten Ordnung der Verschiebungskorrelationen beschreiben zu können. Deshalb wurde die zweite Ordnung der Verschiebungskorrelationen hinzugenommen und wiederum  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$  stufenweise erhöht. Nun konnte bereits mit  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max} = 1.5 \cdot a$  eine befriedigende Anpassung des Modells an die Messung erreicht werden, jedoch waren die Werte der hierbei verwendeten 87 Parameter weder stabil bei Änderung von  $\tilde{\mathbf{S}}_{\max}$ , noch waren sie physikalisch sinnvoll und die Korrelationsmatrix der Parameter zeigte starke

wechselseitige Abhängigkeiten. Es war also nicht möglich, mit diesem sehr allgemeinen Ansatz physikalisch sinnvolle Aussagen über die Korrelationen der Leerstellenpositionen zu erhalten.

### 4.3.3 Interpretation mit Hilfe der Reversen Monte Carlo Methode

Es mußte nun ein Verfahren gesucht werden, das einerseits starke Verschiebungen der Atomlagen berücksichtigt, bei dem diese Verschiebungen aber andererseits durch möglichst wenige Parameter kontrolliert werden.

Hierzu wurde ein Modell verwendet, bei dem die Streuung an einem kleinen Kristall, der nur einige tausend Atome enthält, simuliert wird. Um systematische Fehler durch Oberflächeneffekte des kleinen Kristalls zu vermeiden, wurden periodische Randbedingungen verwendet, der Modellkristall wurde also in alle Raumrichtungen periodisch fortgesetzt. Das heißt, daß der Modellkristall als Einheitszelle einer sehr großen Überstruktur angesehen werden kann. Folglich sind im  $\mathbf{Q}$ -Raum nur diskrete Koordinaten zulässig, bei einer  $n \times n \times n$ -Überstruktur sind das die Punkte  $\frac{h}{n} \frac{k}{n} \frac{l}{n}$  mit  $h, k, l, n \in \mathbb{Z}$ . Zur Bestimmung der Intensitäten an diesen Punkten wurde der  $\mathbf{Q}$ -Raum in entsprechende Zellen unterteilt und über die in einer Zelle liegenden Meßpunkte gemittelt.

Der Kristall enthielt eine wahlweise feste oder variable Anzahl von Leerstellen. Die Verschiebungen der zu einer Leerstelle benachbarten Atome wurden fest vorgegeben und überlagerten sich linear, das heißt, wenn sich ein Atom in der Nachbarschaft mehrerer Leerstellen befand, so war der Verschiebungsvektor dieses Atoms gleich der Summe der Verschiebungsvektoren, die von den einzelnen Leerstellen verursacht wurden. Es wurden nur die nächsten Sauerstoff- und die nächsten Cer-Nachbarn verschoben, und zwar radial in Richtung Leerstelle beziehungsweise von ihr weg. Somit wurden die Atomverschiebungen durch nur zwei Parameter, einen für Sauerstoff- und einen für Cer-Atome, beschrieben. Diese Parameter wurden zunächst aus den Verschiebungen der Atome bei der Überstruktur  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  (siehe Abschnitt 3.4) abgeschätzt und später optimiert (siehe Seite 93).

Eine geeignete Verteilung der Leerstellen auf den Sauerstoff-Untergitterplätzen wurde auf folgende Weise erzeugt:

1. Zu Beginn wurde eine Zufallsverteilung der Leerstellen erzeugt und die Streuintensität des Modellkristalls für die Punkte im  $\mathbf{Q}$ -Raum berechnet, für die Intensitätsdaten vorlagen. Als Maß für die Abweichung des simulierten Streubildes von den Meßdaten wurde

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{1}{N} \sum_i w_i \cdot \left( \frac{I_i^S}{\frac{1}{N} \sum_j w_j \cdot I_j^S} - \frac{I_i^M}{\frac{1}{N} \sum_j w_j \cdot I_j^M} \right)^2 \\
 &= N \left( \frac{\sum_i w_i \cdot I_i^{S^2}}{\left( \sum_i w_i \cdot I_i^S \right)^2} + \frac{\sum_i w_i \cdot I_i^{M^2}}{\left( \sum_i w_i \cdot I_i^M \right)^2} - 2 \frac{\sum_i w_i \cdot I_i^S I_i^M}{\sum_i w_i \cdot I_i^S \cdot \sum_i w_i \cdot I_i^M} \right) \quad (4.33)
 \end{aligned}$$

verwendet, wobei  $N$  die Anzahl der Punkte im  $\mathbf{Q}$ -Raum,  $I_i^M$  die aus den Meßdaten gewonnenen Intensitäten,  $I_i^S$  die simulierten Streuintensitäten des Modellkristalls

und  $w_i$  Gewichtungsfaktoren bezeichnen. Die Wahl der Gewichtungsfaktoren wird noch erläutert (siehe Seite 91).

2. Nun wurden ein Sauerstoffatom und eine Leerstelle zufällig ausgewählt, ihre Positionen vertauscht, die Verschiebungen der angrenzenden Atome entsprechend verändert und das simulierte Streubild erneut berechnet.
3. Wurde  $D$  durch die Verschiebung der Leerstelle kleiner, so wurde diese Veränderung der Atomanordnung beibehalten, wurde sie um  $\Delta D = D_{\text{nach}} - D_{\text{vor}}$  größer, so wurde die Veränderung mit einer Wahrscheinlichkeit

$$P_{\text{mod}} = \exp\left(-\frac{N_Z \cdot \Delta D}{T \cdot D_{\text{vor}}}\right) \quad (4.34)$$

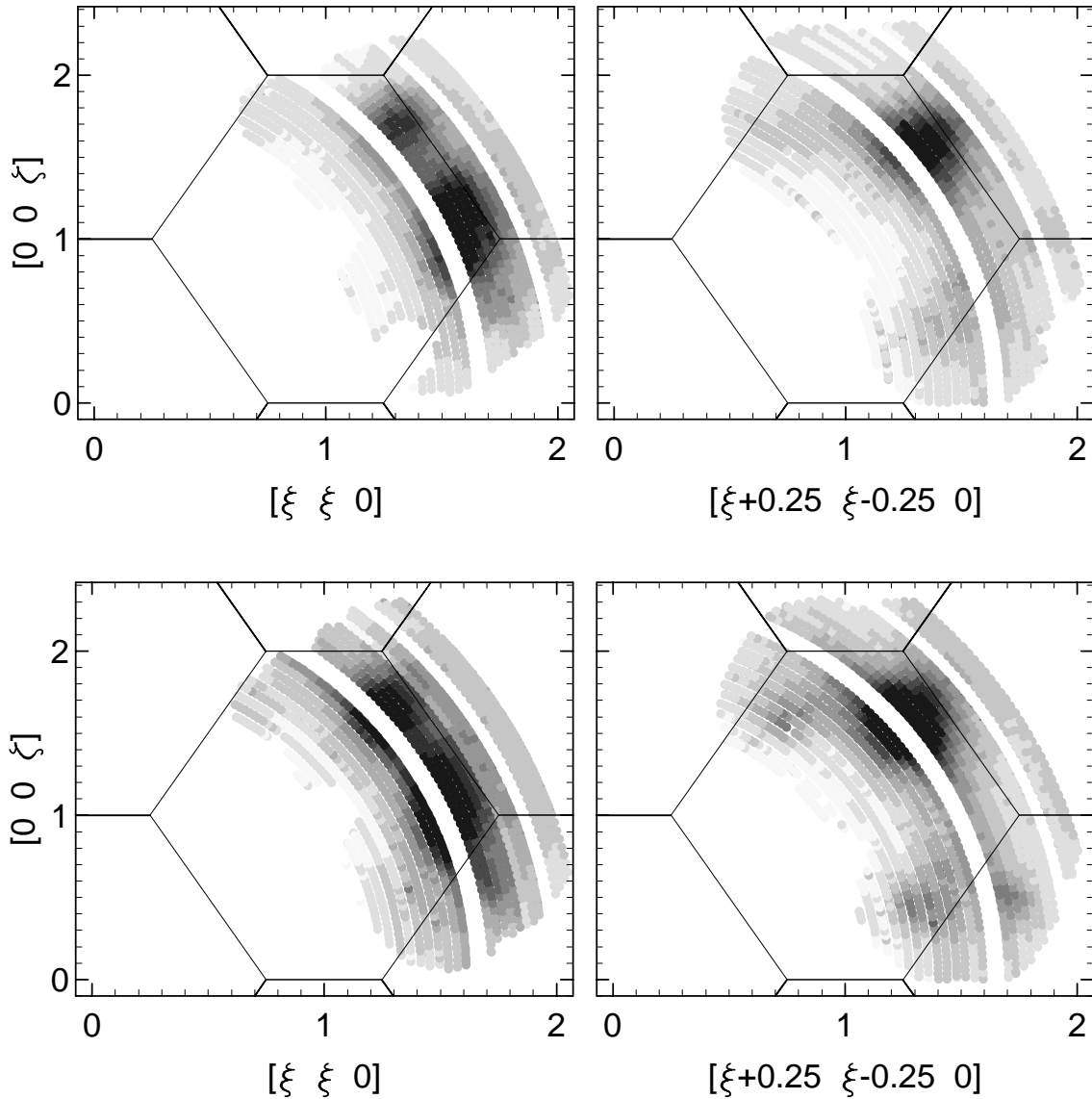
beibehalten und andernfalls rückgängig gemacht.  $N_Z$  bezeichnet hierbei die Anzahl der Einheitszellen und  $T$  (Pseudotemperatur) ist ein Parameter, der geeignet gewählt werden muß (siehe Seite 96).

Die Schritte 2 und 3 wurden so oft wiederholt, bis  $D$  nicht mehr signifikant kleiner wurde. Im Falle einer variablen Anzahl von Leerstellen wurden in Schritt 2 auch die Veränderungen ‘Hinzufügen einer Leerstelle’ und ‘Entfernen einer Leerstelle’ verwendet, wobei die Entscheidung, welche der drei Veränderungen beim nächsten Versuch angewendet wurde, durch einen Zufallsalgorithmus getroffen wurde, der die Operation, die bei den letzten Versuchen am häufigsten erfolgreich war, bevorzugte.

Dieses Anpassungsverfahren, das unter dem Namen *Reverse Monte Carlo Methode* (RMC) bekannt ist [Gre88, Nie95, Pro97], ist generell dann sinnvoll, wenn bei einem Anpassungsproblem die Parameter nur diskrete Werte annehmen (hier: die Positionen der Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter) und die Anzahl der möglichen Konfigurationen so groß ist, daß das Problem nicht durch systematisches Ausprobieren aller Möglichkeiten zu lösen ist, oder wenn die Parameter zwar kontinuierliche Werte annehmen, eine herkömmliche Anpassungsrechnung, z.B. nach der Levenberg-Marquardt-Methode, aber daran scheitert, daß das Minimalisierungsproblem eine sehr große Zahl lokaler Minima aufweist. Außerdem darf es nicht eine einzige richtige Lösung geben, sondern es muß viele Konfigurationen geben, die alle aufgrund gewisser Eigenschaften (hier: Korrelationen benachbarter Leerstellen) als ‘gute’ Lösungen angesehen werden können.

Damit die so erzeugte Leerstellenverteilung im Mittel kubische Symmetrie aufwies, wurden alle 24 kubischen Symmetrietransformationen der kubischen Punktgruppe ohne die Inversion auf die gemittelten Intensitätsdaten angewendet und der auf diese Weise vergrößerte Datensatz bei der RMC-Anpassung verwendet. Um alle ursprünglichen Datenpunkte gleich zu gewichten, wurden die Gewichtungsfaktoren  $w_i$  gleich der reziproken Anzahl der zu Punkt  $i$  symmetrisch äquivalenten Punkte gesetzt.

Aus dem Meßdatensatz wurden zuvor wieder alle Bragg-Reflexe, die Ringe des 111-Reflexes von Niob und der 220-Reflexe von den fehlorientierten Teilen des Probenkristalls sowie alle Störungen durch Umweganregungen herausgeschnitten. Außerdem mußte aufgrund des enorm großen Rechenaufwands die Anzahl der Meßwerte weiter reduziert werden, indem nur die Bereiche verwendet wurden, in denen diffuse Streuung zu beobachten war, einschließlich einer ausreichenden Umgebung. Die verwendeten Daten sind in Abbildung 4.17 dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Konturdarstellungen der bei den RMC-Rechnungen verwendeten Meßdaten aus den Messungen an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (oben) und  $\text{CeO}_{1.765}$  (unten) bei 1270 K in den Schichten Null und 0.25. Die Bragg-Reflexe, die Ringe des 111-Reflexes von Niob und der 220-Reflexe von den fehlorientierten Kristallteilen sowie die Störungen durch Umweganregungen wurden aus den Datensätzen entfernt. Außerdem wurden zur Reduktion des Rechenaufwands nur die Bereiche verwendet, in denen diffuse Streuung zu beobachten war, inklusive einer angemessenen Umgebung. Die Daten aus dem Bereich  $\zeta < 0$  wurden in den Bereich  $\zeta > 0$  gespiegelt. Die Anzahl der verwendeten Meßpunkte betrug 4495 für die Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  und 5121 für  $\text{CeO}_{1.765}$ .



Die Rechnungen wurden mit Modellkristallen der Größe  $8 \times 8 \times 8$  und  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen, also mit 4096 und 64000 Sauerstoffpositionen, jeweils mit fest vorgegebener und mit variabler Leerstellenkonzentration durchgeführt. Im folgenden wird *ein* Veränderungsversuch der Leerstellenanordnung als *ein* RMC-Schritt und 4096 bzw. 64000 Schritte als ein RMC-Zyklus bezeichnet.

Bei den  $8 \times 8 \times 8$ -Modellen wurden 10 Zyklen durchgeführt, wobei bereits nach fünf bis sechs Zyklen keine erheblichen Verbesserungen mehr auftraten. Bei den  $20 \times 20 \times 20$ -Modellen wurden sieben RMC-Zyklen durchgeführt, wobei ebenfalls nach fünf bis sechs Zyklen nur noch sehr geringfügige Verbesserungen erzielt wurden. Die Anzahl der bei der Anpassung verwendeten Punkte im **Q**-Raum ist für beide Modelle in Tabelle 4.1 zusammengestellt, außerdem sind die verwendeten Intensitäten nach der Diskretisierung im **Q**-Raum in den Abbildungen 4.18 und 4.19 dargestellt.

Da eine RMC-Anpassungsrechnung mit dem  $8 \times 8 \times 8$ -Modell auf einer Digital Alpha Workstation innerhalb weniger Stunden durchgeführt werden konnte, wurde dieses Modell auch dazu verwendet, die beiden Atomverschiebungsparameter zu optimieren. Hierzu wurden zunächst die Verschiebungsparameter bei der mittels RMC optimierten Leerstellenverteilung so variiert, daß  $D$  minimal wurde. Danach wurde mit den neuen Verschiebungsparametern die RMC-Anpassung wiederholt und nochmals die Verschiebungsparameter optimiert. Dies wurde so oft wiederholt, bis sich die Parameter nicht mehr signifikant änderten. Sowohl für die Messung an  $\text{CeO}_{1.800}$  als auch für die an  $\text{CeO}_{1.765}$  ergaben sich so die Werte

$$0.024 \cdot [1\ 0\ 0] \cdot a$$

für die Verschiebungen der Sauerstoffatome und

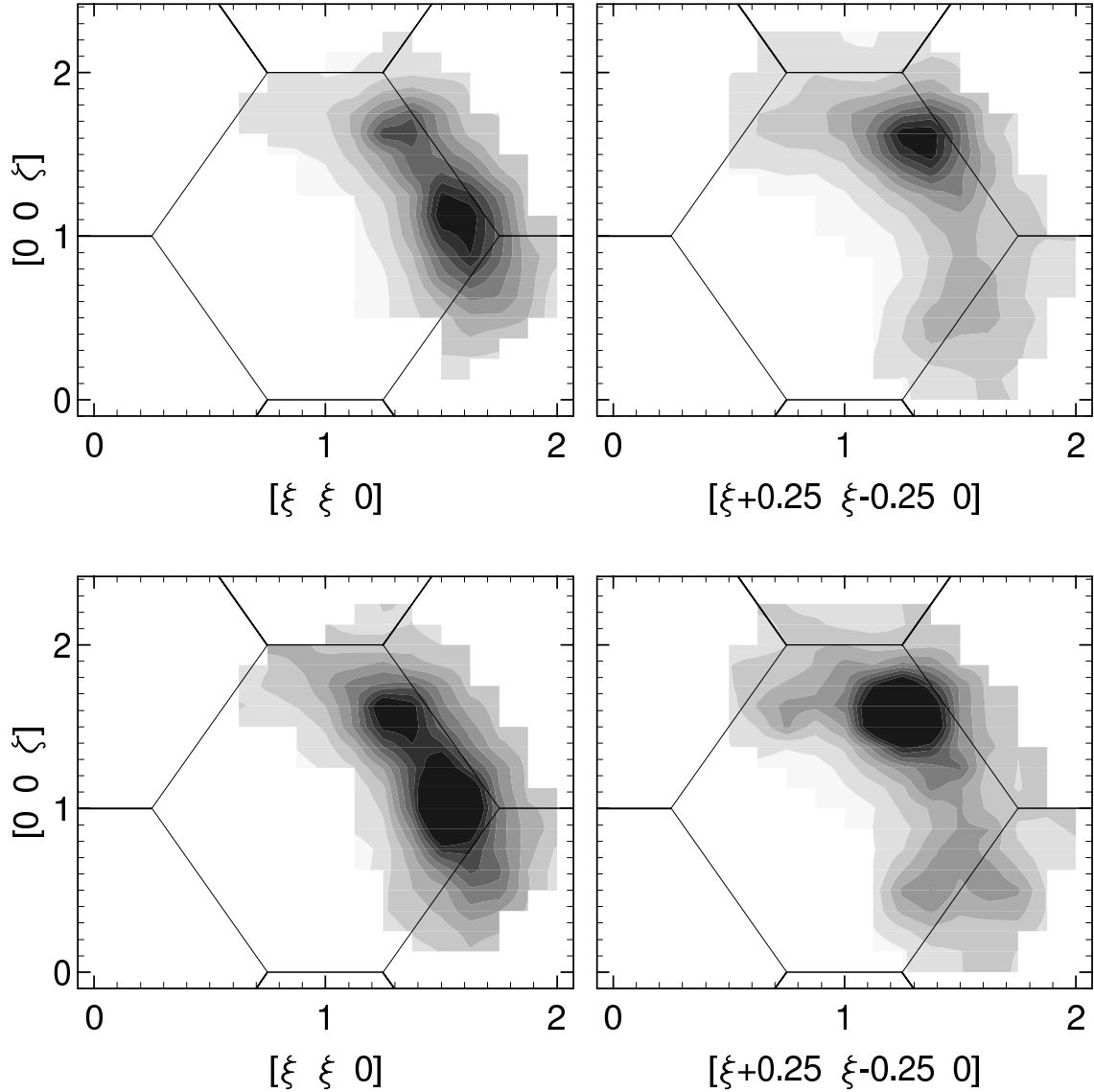
$$-0.0013 \cdot [1\ 1\ 1] \cdot a$$

für die Verschiebungen der Cer-Atome in Richtung auf die Leerstelle.

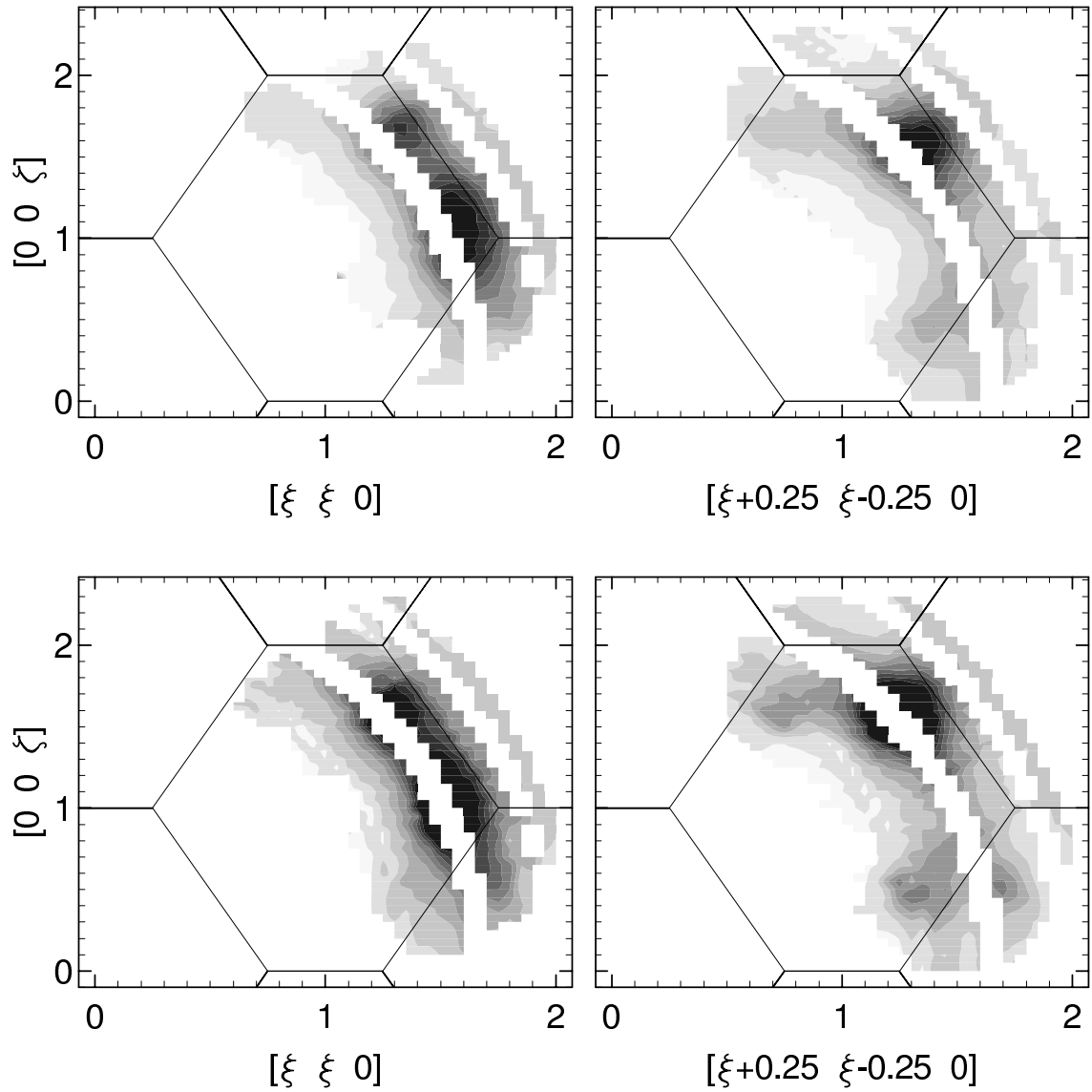
Diese unterscheiden sich beträchtlich von den bei der Anpassungsprozedur als Startwerte verwendeten Werten 0.051 und -0.0172, die sich aus den bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  (Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ , Raumtemperatur) bestimmten mittleren Abständen der Sauerstoff- bzw. Cer-Atome zu einer benachbarten Sauerstoffleerstelle ergeben.  $D$  verbesserte sich bei der Anpassung um einen Faktor 1.4.

**Tabelle 4.1:** Anzahl der verwendeten Punkte im **Q**-Raum bei den RMC-Anpassungen für die beiden Modelle mit  $8 \times 8 \times 8$  und  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen.  
a) verwendete Meßpunkte,  
b) gemittelte Intensitäten auf Punkten mit diskreten Koordinaten,  
c) nach Erzeugung der symmetrisch äquivalenten Punkte.

Probe:	$\text{CeO}_{1.800}$		$\text{CeO}_{1.765}$	
Modell:	$8 \times 8 \times 8$	$20 \times 20 \times 20$	$8 \times 8 \times 8$	$20 \times 20 \times 20$
a)	4495		5121	
b)	302	1482	313	1570
c)	5568	27732	5724	29220



**Abbildung 4.18:** Konturdarstellungen der beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell für die RMC-Anpassungen verwendeten Intensitätsdaten für die Proben  $\text{CeO}_{1.800}$  (oben) und  $\text{CeO}_{1.765}$  (unten), wie sie sich bei der Diskretisierung im  $\mathbf{Q}$ -Raum aus den Meßdaten (siehe Abbildung 4.17) ergaben. Aufgrund der relativ groben Rasterung  $\frac{h}{8} \frac{k}{8} \frac{l}{8}$ ,  $h, k, l \in \mathbb{Z}$ , sind die aus dem Datensatz herausgeschnittenen Ringe nicht mehr zu erkennen. Bei den betroffenen Punkten waren in den Bereichen  $\frac{h \pm 0.5}{8} \frac{k \pm 0.5}{8} \frac{l \pm 0.5}{8}$  stets noch Meßwerte vorhanden, die zur Bestimmung der entsprechenden Intensität herangezogen werden konnten.



**Abbildung 4.19:** Konturdarstellungen der beim  $20 \times 20 \times 20$ -Modell für die RMC-Anpassungen verwendeten Intensitätsdaten für die Proben  $\text{CeO}_{1.800}$  (oben) und  $\text{CeO}_{1.765}$  (unten), wie sie sich bei der Diskretisierung im  $\mathbf{Q}$ -Raum aus den Meßdaten (siehe Abbildung 4.17) ergaben. Bei der erheblich feineren Rasterung  $\frac{h}{20} \ \frac{k}{20} \ \frac{l}{20}$ ,  $h, k, l \in \mathbb{Z}$ , sind die aus dem Datensatz herausgeschnittenen Ringe wieder zu sehen, es sind dort also Lücken in den Datensätzen vorhanden.

Die optimale Pseudotemperatur  $\mathcal{T}$  wurde ebenfalls an diesem Modell bestimmt.  $\mathcal{T} = 0.3$  erwies sich bei  $\text{CeO}_{1.800}$  und bei  $\text{CeO}_{1.765}$ , sowohl bei fester als auch bei variabler Leerstellenkonzentration, als ein günstiger Wert. Bei größeren  $\mathcal{T}$  stabilisierte sich  $D$  wegen der häufigeren 'schlechten' Veränderungen auf einem höheren Niveau, bei kleineren  $\mathcal{T}$  blieb die Leerstellenkonfiguration in bezüglich  $D$  schlechteren lokalen Minima hängen. Versuche,  $\mathcal{T}$  während des Anpassungsprozesses nach und nach abzusenken, ergaben kein besseres Ergebnis.

In den folgenden Abschnitten 4.3.3.1 – 4.3.3.3 werden die durchgeführten RMC-Anpassungsrechnungen beschrieben und die berechneten Streubilder der Modellkristalle mit den experimentellen Streudaten verglichen. In Abschnitt 4.3.3.4 wird versucht, die Qualität der verschiedenen Modellanpassungen quantitativ zu vergleichen und in Abschnitt 4.3.3.5 werden dann die Korrelationen zwischen den Leerstellen, die in den Modellkristallen gefunden wurden, vorgestellt.

#### 4.3.3.1 RMC-Anpassungen an die Daten der Probe $\text{CeO}_{1.800}$ mit dem $8 \times 8 \times 8$ -Modell

Mit dem  $8 \times 8 \times 8$ -Modell wurden mehrere RMC-Anpassungen an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  bei festgehaltener Leerstellenkonzentration durchgeführt, wobei unterschiedliche Startkonfigurationen verwendet wurden, um die Abhängigkeit des RMC-Resultates von diesen zu untersuchen. Es wurden zwei verschiedene Zufallskonfigurationen, also Konfigurationen mit näherungsweise statistischer Leerstellenverteilung, verwendet, die mit unterschiedlichen Startwerten des Zufallszahlengenerators erzeugt wurden<sup>2)</sup>, sowie eine Konfiguration, bei der die Leerstellen in geordneter Weise gleichmäßig im Modellkristall verteilt wurden. Ausgehend von einer der Zufallsverteilungen wurde außerdem eine Rechnung mit variabler Leerstellenkonzentration durchgeführt. Die Abbildungen 4.20 – 4.26 zeigen die berechneten Streubilder der Modellkristalle sowie Darstellungen der Differenzen zwischen den Streubildern des Modells und den diskretisierten Meßdaten.

Bei diesen sowie bei allen folgenden Darstellungen wurde bei der Erzeugung der simulierten Streudaten über alle kubisch äquivalenten Orientierungen des Modellkristalls gemittelt.

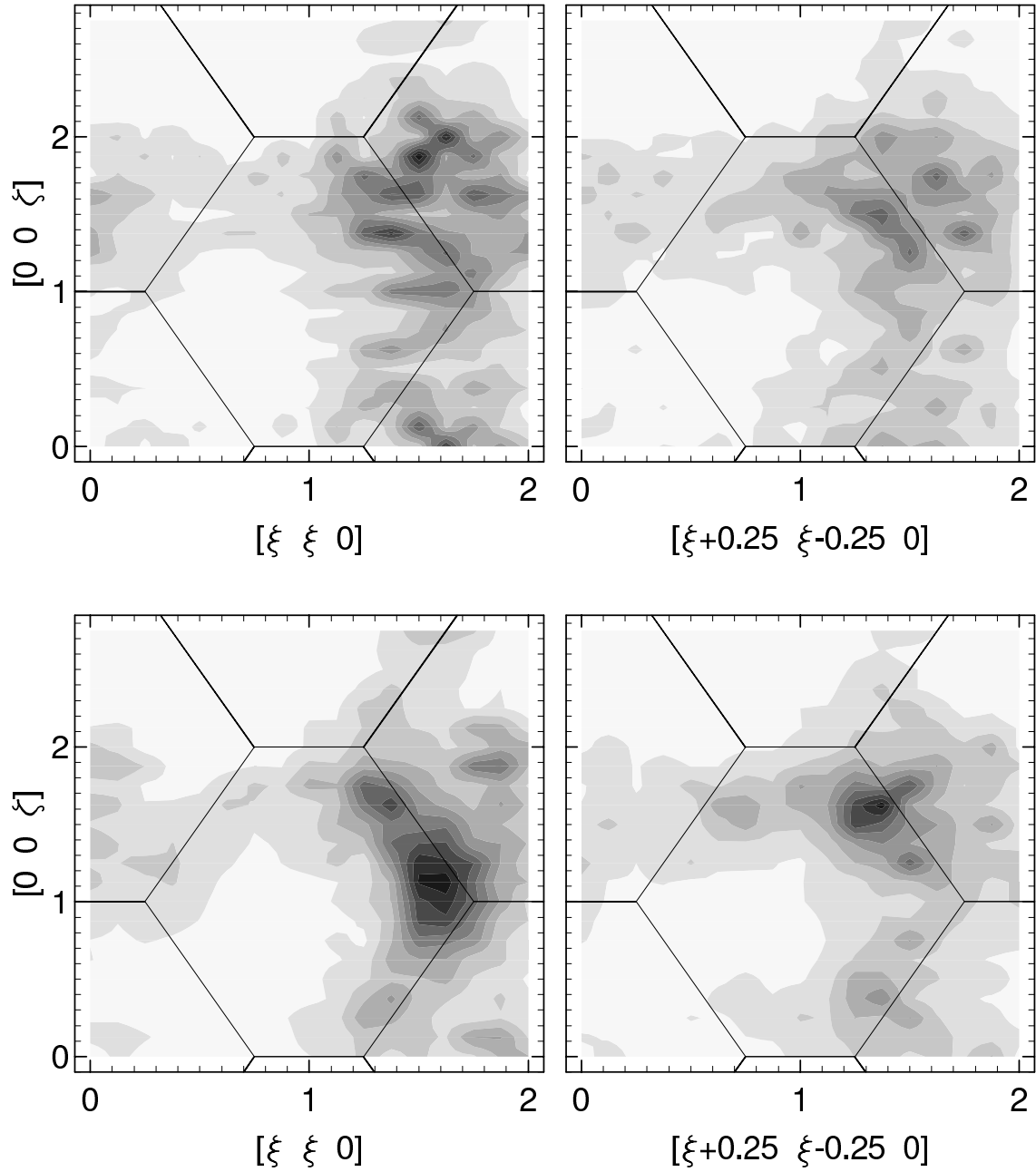
Die Bragg-Intensitäten der mittleren Struktur wurden subtrahiert, sodaß nur der diffuse Anteil der Streuintensität in den Darstellungen zu sehen ist.

Man beachte, daß der bei den Darstellungen der simulierten Streubilder gezeigte Bereich des  $\mathbf{Q}$ -Raums Bereiche beinhaltet, die außerhalb des Meßbereichs der experimentellen Daten liegen.

Die Graustufen sind bei den Darstellungen der Meßdaten, der simulierten Streubilder sowie der Differenzintensitäten stets gleich skaliert, bei den Differenzintensitäten sind die Graustufen symmetrisch bezüglich der Intensitätsdifferenz Null, negative und positive Differenzen sind also mit den gleichen Graustufen dargestellt.

Die großräumigen Strukturen in den Streubildern der Startkonfigurationen A und B mit zufallsverteilten Leerstellen (siehe Abbildungen 4.20 und 4.22, jeweils oben) sind durch die Verschiebungen der zu Leerstellen benachbarten Atome verursacht, dagegen beruhen die lokalen Intensitätsfluktuationen, deren räumliche Ausdehnung im  $\mathbf{Q}$ -Raum der  $1/8$ -Rasterung der Diskretisierung entspricht, auf zufällig in der Konfiguration vorhandenen

<sup>2)</sup>Dies beinhaltet auch verschiedene Startwerte des Zufallszahlengenerators für die RMC-Rechnungen.



**Abbildung 4.20:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die Startkonfiguration mit der Zufalls-Leerstellenverteilung A (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die diskretisierten Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 10.0% fest vorgegeben.

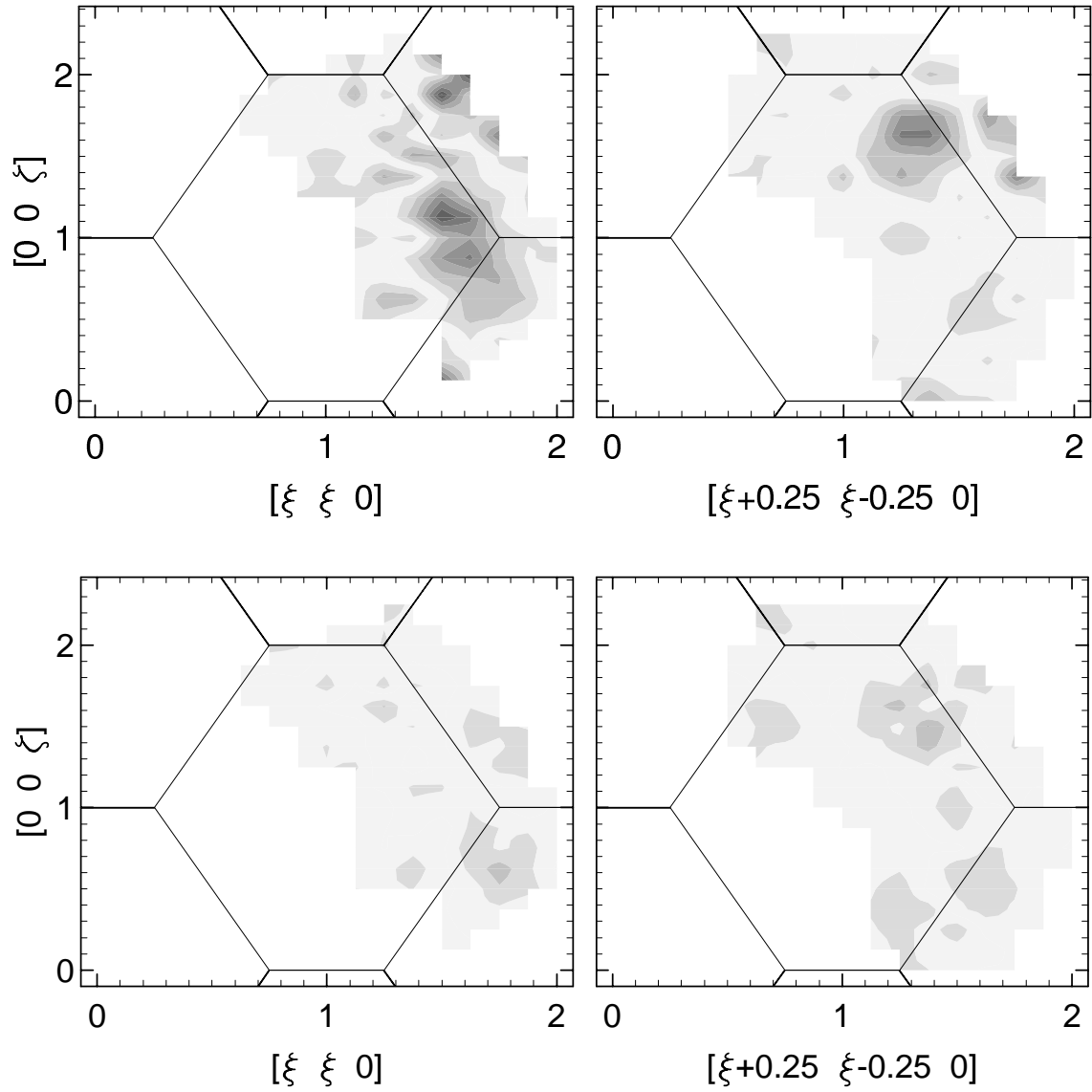
Leerstellenverteilungsmustern, also auf Abweichungen von einer idealen statistischen Verteilung aufgrund der geringen Modellgröße. Diese sind bei den beiden Startkonfigurationen A und B erkennbar unterschiedlich.

Das Ergebnis der RMC-Anpassung in Abbildung 4.20 unten zeigt Maxima, die bezüglich Lage und Form die Maxima der Meßdaten relativ gut wiedergeben, wenn auch die Niveaulinien der Streuintensität etwas gezackt sind und einige kleine Nebenmaxima zu sehen sind. Die bei der Startkonfiguration vorhandene, großräumig verteilte Intensität wurde auf den Bereich dieser Maxima ‘zusammengezogen’. Man beachte, daß das auffälligste Nebenmaximum bei  $\xi \xi \zeta = 1.85 \ 1.85 \ 1.88$  außerhalb des Bereichs der experimentellen Daten liegt und bei der RMC-Anpassung hier somit kein Sollwert zur Verfügung stand. Die Qualität der Anpassung zeigt auch die Differenzdarstellung in Abbildung 4.21 unten.

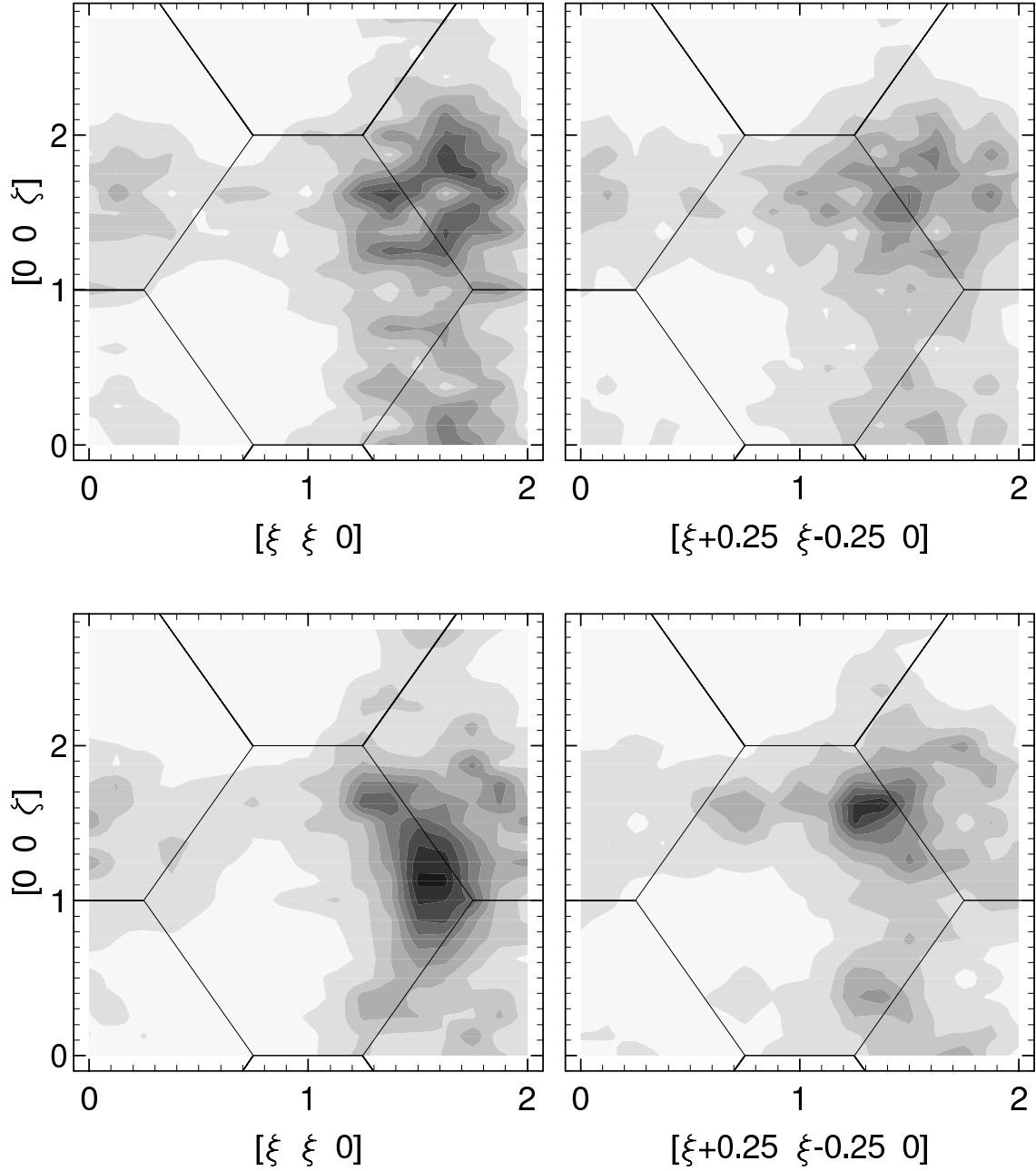
Das Ergebnis der RMC-Anpassung in Abbildung 4.22 unten, bei dem von der Startkonfiguration B ausgegangen wurde, unterscheidet sich von dem vorigen Ergebnis nicht wesentlich, die diffusen Maxima sind hier in vergleichbarer Weise wiedergegeben, nur das Zackenmuster und die kleinen Nebenmaxima, also die Abweichungen vom Sollmuster, variieren. Abbildung 4.23 zeigt wiederum die Differenzintensitäten für die Startkonfiguration und für das zugehörige Ergebnis.

Da die Streubilder der beiden Zufallskonfigurationen A und B nicht sehr unterschiedlich waren, wurde eine weitere Startkonfiguration erzeugt, bei der die Leerstellen in systematischer Weise gleichmäßig im Modellkristall verteilt wurden, was zu einem drastisch veränderten Streubild der Startkonfiguration führte. Das Ergebnis der RMC-Anpassung ist aber auch bei dieser Startkonfiguration nicht signifikant verändert. Die Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen die Streubilder und die Intensitätsdifferenzen.

Abschließend zeigt die Abbildung 4.26 das Ergebnis der RMC-Anpassung mit variabler Leerstellenkonzentration  $c_V$ , wobei die Zufalls-Leerstellenverteilung A mit  $c_V = 10.0\%$  als Startkonfiguration verwendet wurde. Die Leerstellenkonzentration der Ergebniskonfiguration beträgt  $12.2\%$ .

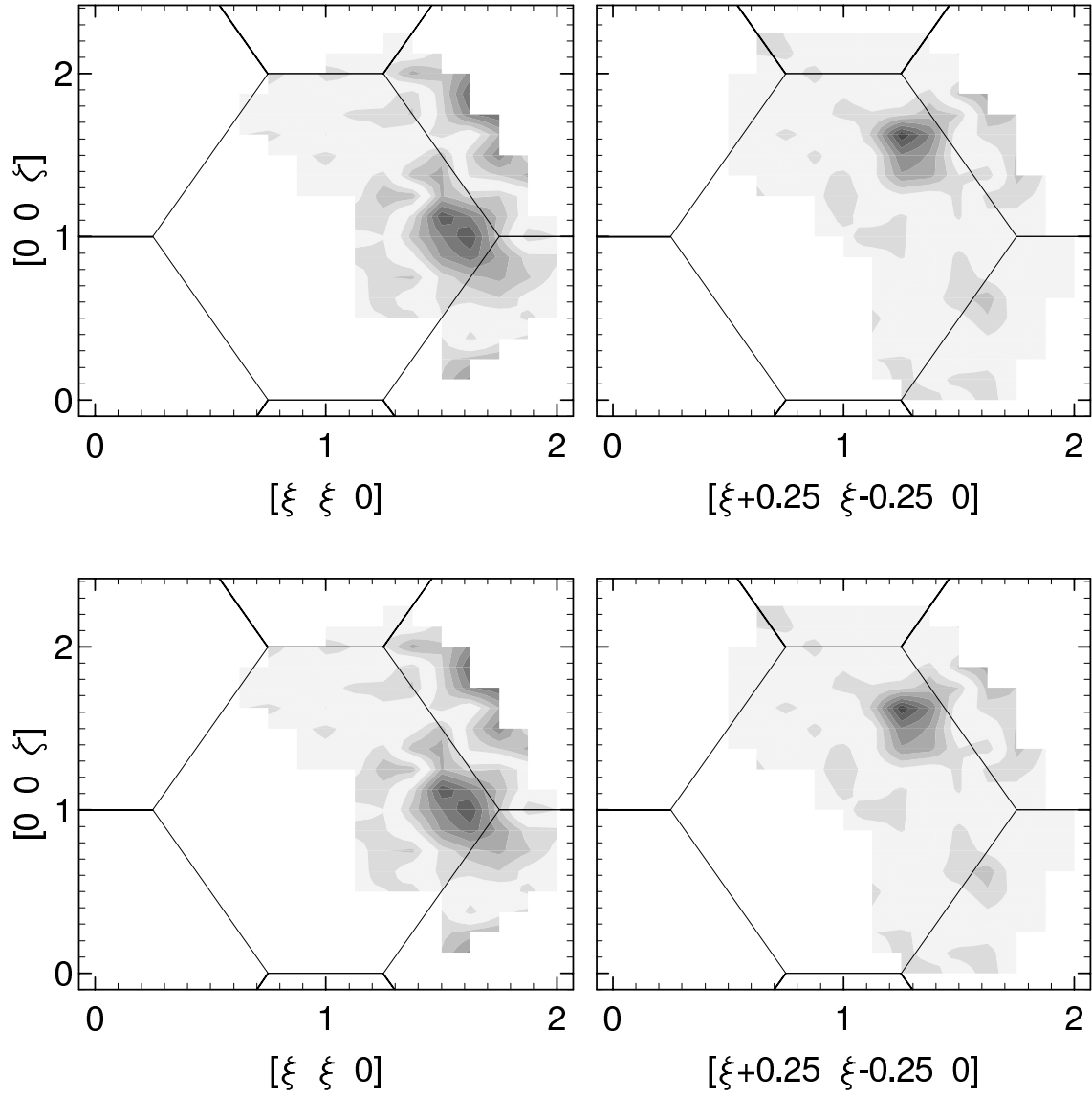


**Abbildung 4.21:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.20 dargestellten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.  
 Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.



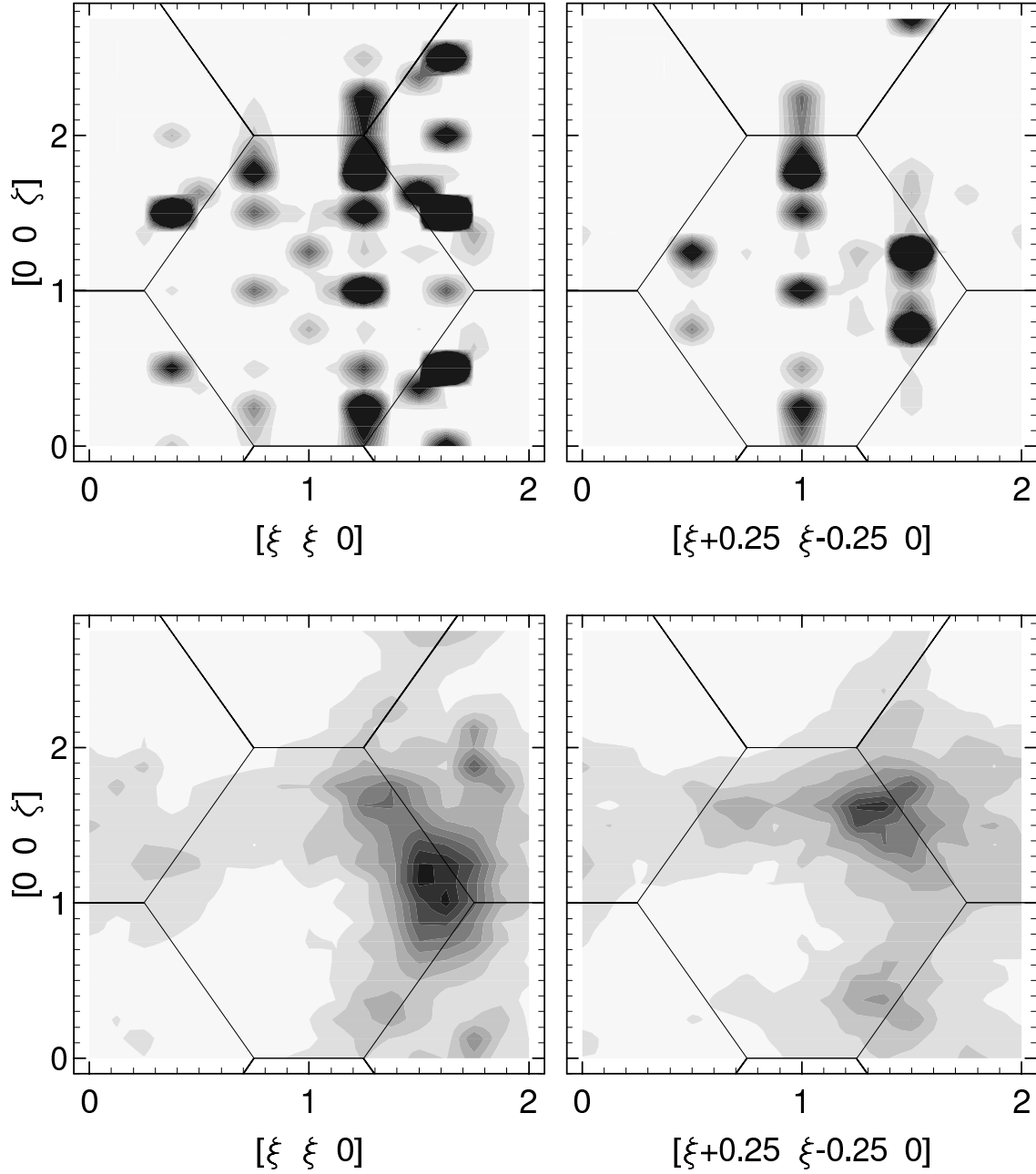
**Abbildung 4.22:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die Startkonfiguration mit der Zufalls-Leerstellenverteilung  $B$  (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 10.0% fest vorgegeben.



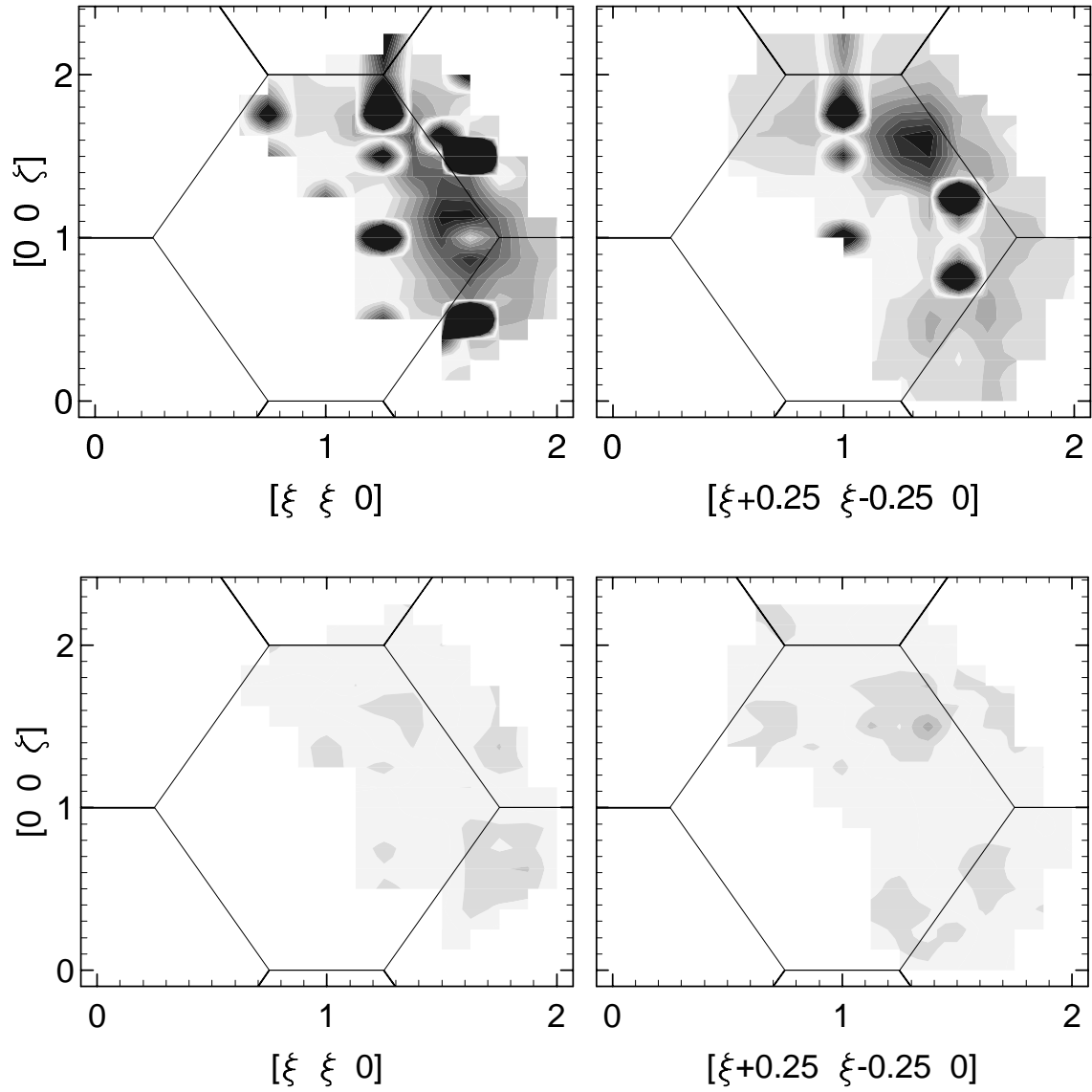


**Abbildung 4.23:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.22 dargestellten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.

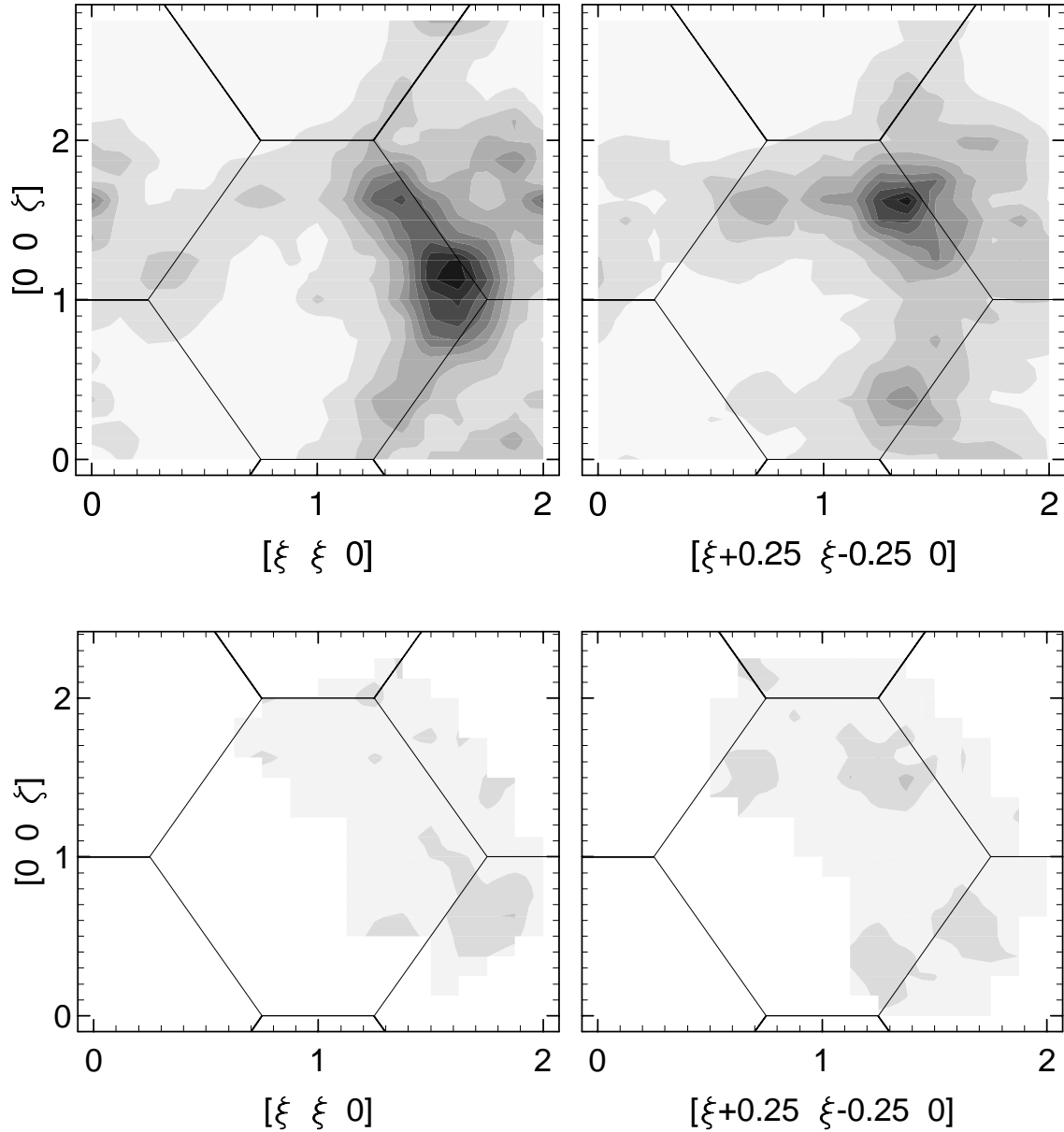
Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.



**Abbildung 4.24:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die Startkonfiguration mit der systematischen Leerstellenverteilung (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe CeO<sub>1.800</sub> (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 10.0% fest vorgegeben.



**Abbildung 4.25:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.24 dargestellten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.  
 Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.



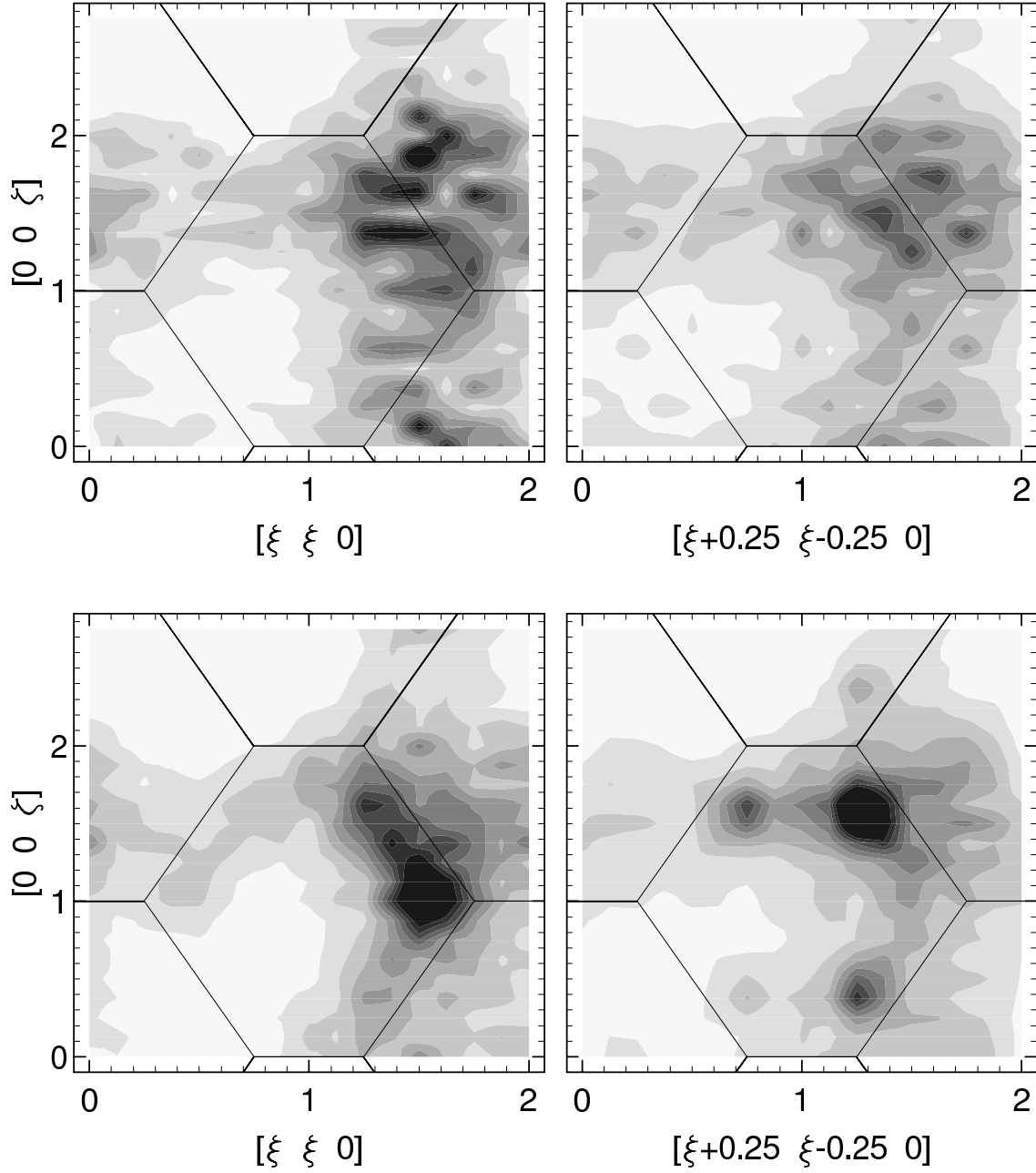
**Abbildung 4.26:** Oben: Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration, wobei die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen variabel war. Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Startkonfiguration war die Zufalls-Leerstellenverteilung A mit einer Leerstellenkonzentration von 10.0%. Die Ergebnis-konfiguration enthält 12.2% Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter. Unten: Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den oben abgebildeten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.

#### 4.3.3.2 RMC-Anpassungen an die Daten der Probe $\text{CeO}_{1.765}$ mit dem $8 \times 8 \times 8$ -Modell

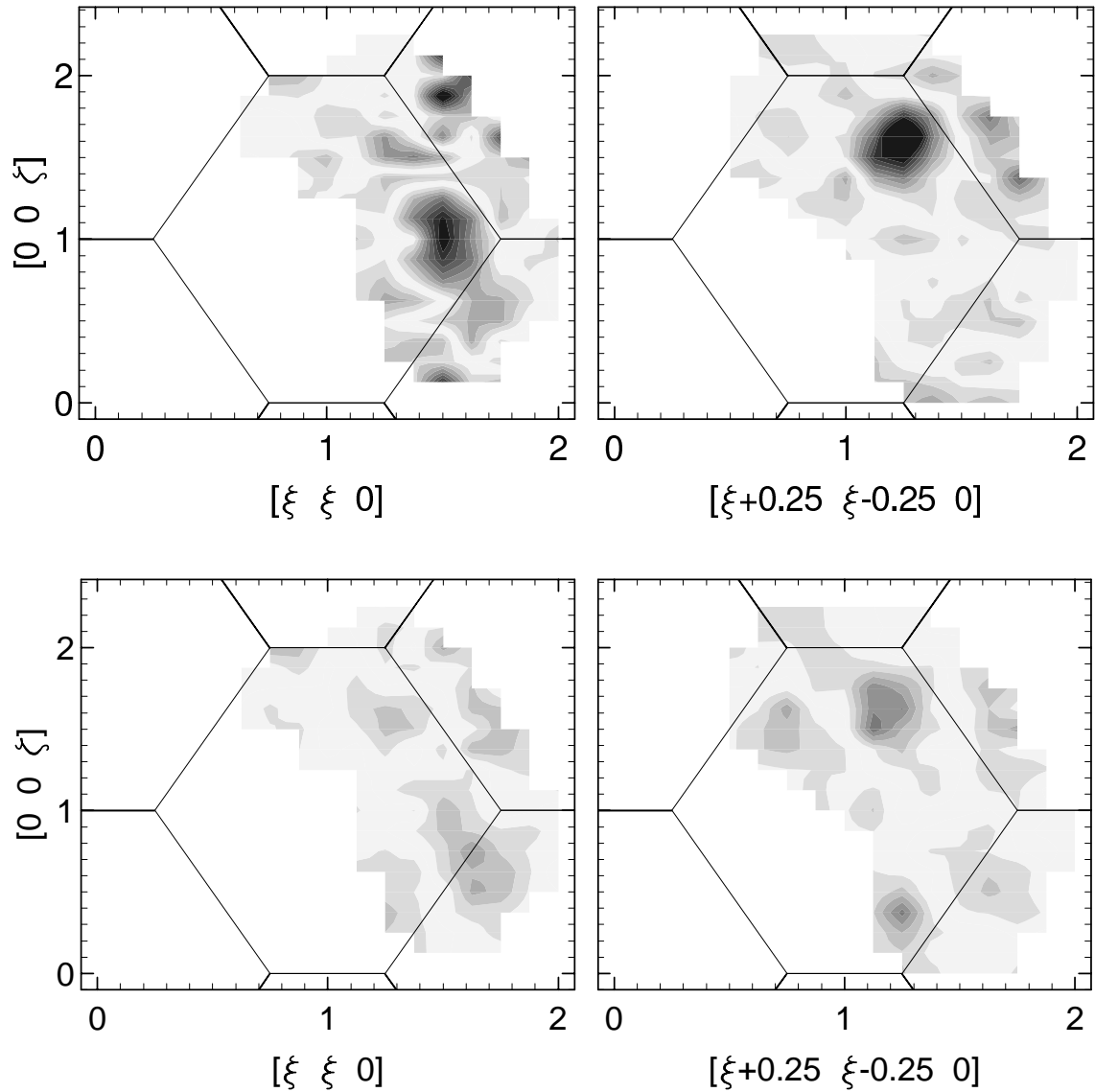
Das  $8 \times 8 \times 8$ -Modell wurde sowohl mit festgehaltener als auch mit variabler Leerstellenkonzentration an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  angepaßt, wobei in beiden Fällen dieselbe Zufalls-Leerstellenverteilung als Startkonfiguration verwendet wurde. Die Abbildungen 4.27 – 4.29 zeigen die entsprechenden Streubilder und Differenzdarstellungen.

Die Verschiebung der diffusen Maxima hin zu kleineren  $\mathbf{Q}$ -Werten sowie die Erhöhung der diffusen Intensität im Vergleich zu den Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  werden vom Modell wiedergegeben. Bezüglich der Qualität der RMC-Anpassungen sind die Ergebnisse in der Schicht Null der  $[1\bar{1}0]$ -Zone vergleichbar mit den Ergebnissen für die Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ . In der Schicht 0.25 wird aufgrund der höheren diffusen Streuintensität bei dieser Zusammensetzung eine leichte systematische Abweichung des simulierten Streubildes von dem gemessenen, die auch bei  $\text{CeO}_{1.800}$  schon zu erkennen war, deutlicher: Die Ausläufer des diffusen Maximums in den Bereichen  $\xi + 0.25$ ,  $\xi - 0.25$ ,  $\zeta$ ,  $\xi \approx 0.8$ ,  $\zeta \approx 1.6$  und  $\xi \approx 1.5$ ,  $\zeta \approx 0.6$  werden sowohl in ihrer Intensität als auch in ihrer Form nur relativ ungenau vom Modell wiedergegeben.

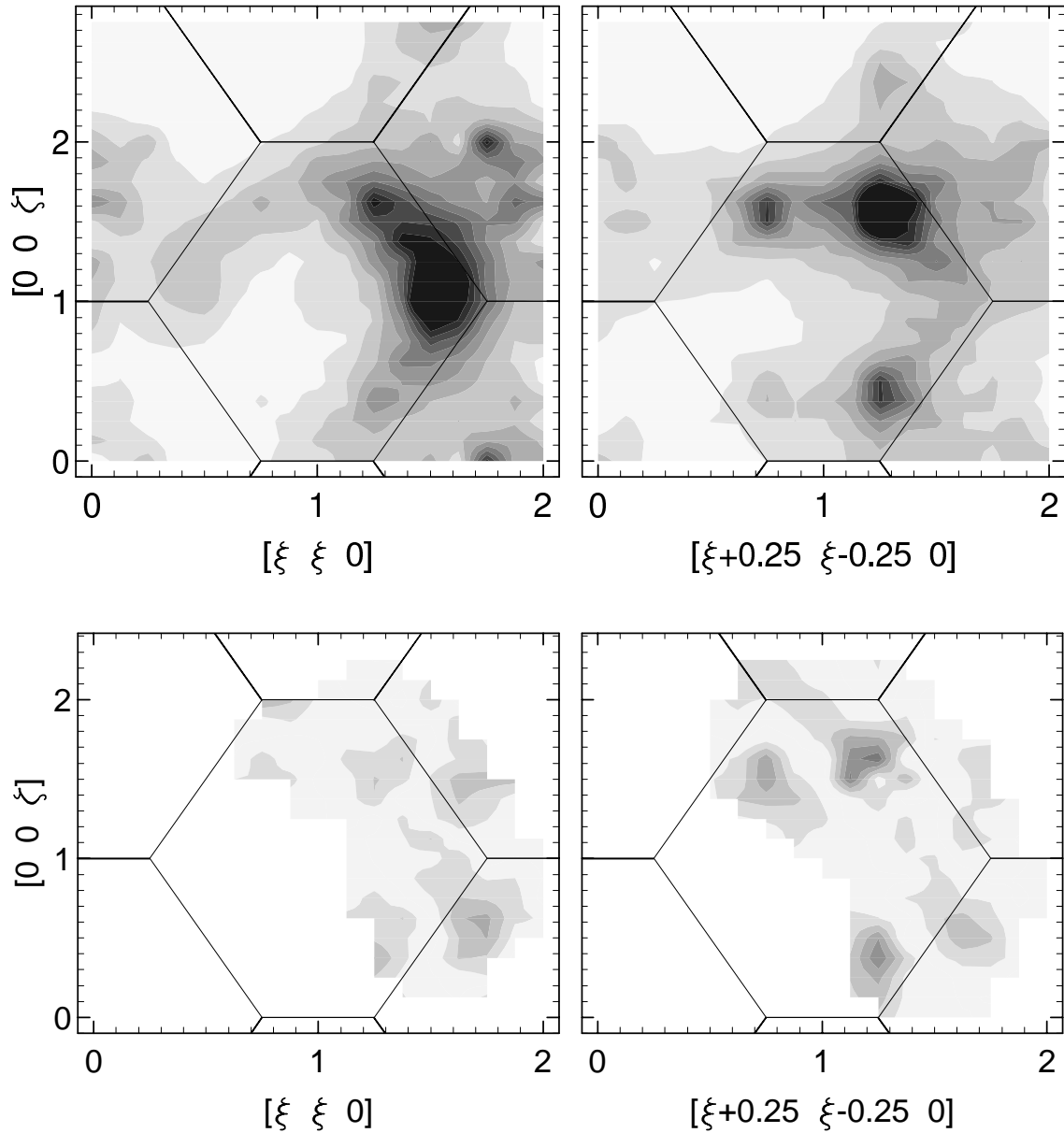
Die Konzentration der Leerstellen  $c_V$ , die sich bei variablem  $c_V$  für die Ergebniskonfiguration ergeben hat, ist mit 13.9% wie schon bei  $\text{CeO}_{1.800}$  etwas höher als der Sollwert von 11.8%.



**Abbildung 4.27:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für eine Startkonfiguration mit Zufalls-Leerstellenverteilung (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 11.8% fest vorgegeben.



**Abbildung 4.28:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.27 dargestellten simulierten Streubildern und den im unteren Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.  
 Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.



**Abbildung 4.29:** Oben: Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  (siehe Abbildung 4.18) erzeugte Konfiguration, wobei die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen variabel war. Die Modellgröße beträgt  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen, die Startkonfiguration war dieselbe Zufalls-Leerstellenverteilung wie bei der RMC-Anpassung mit festgehaltener Leerstellenkonzentration. Die Ergebniskonfiguration enthält 13.9% Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter.

Unten: Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den oben abgebildeten simulierten Streubildern und den im unteren Teil der Abbildung 4.18 dargestellten diskretisierten Meßdaten.



### 4.3.3.3 RMC-Anpassungen mit dem $20 \times 20 \times 20$ -Modell

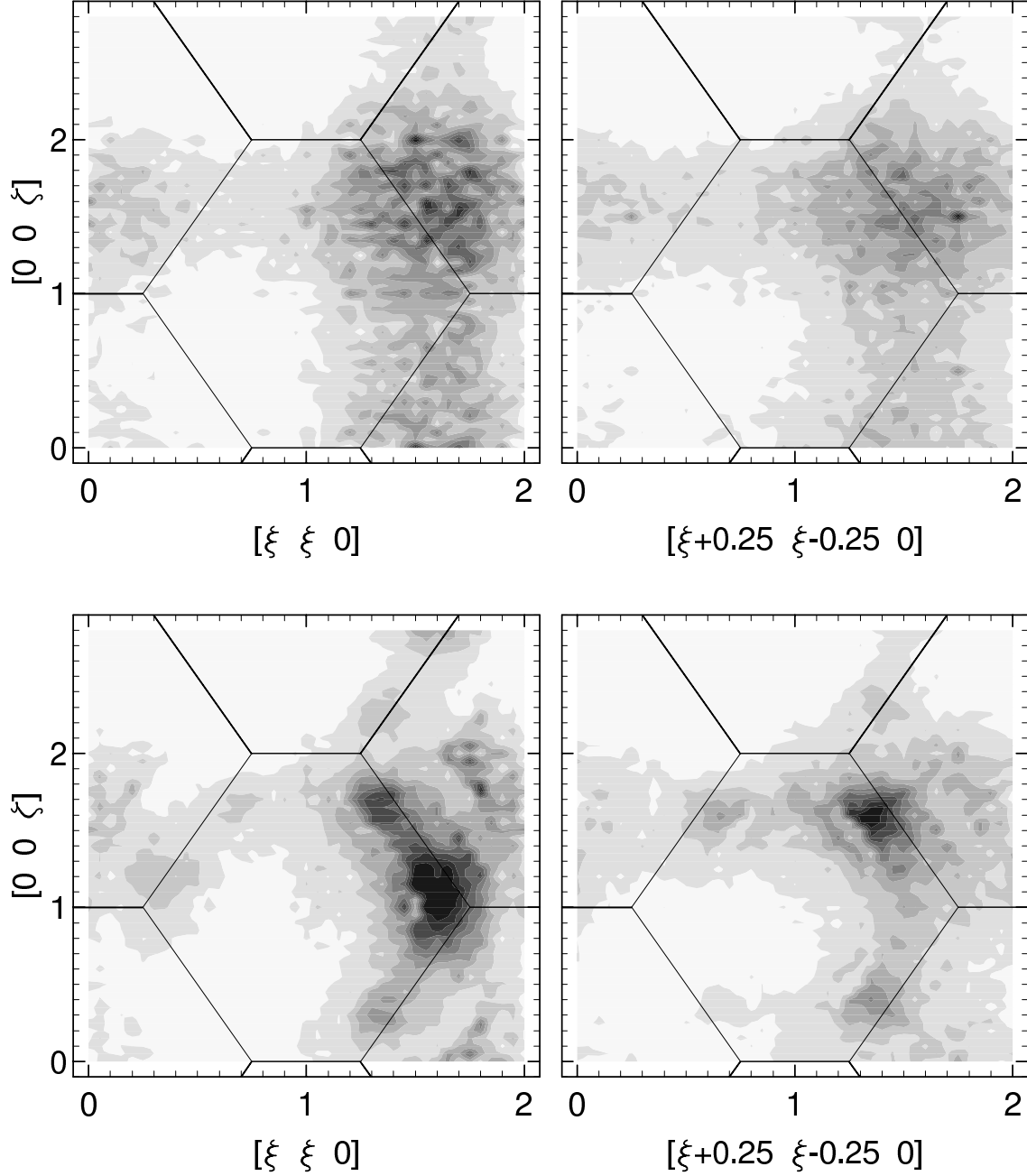
Mit dem  $20 \times 20 \times 20$ -Modell wurden insgesamt vier Anpassungsrechnungen durchgeführt, für beide Proben jeweils mit festgehaltener und mit variabler Leerstellenkonzentration. Eine RMC-Anpassung mit diesem Modell benötigte auf einer Digital Alpha Workstation bereits einige Tage. Es wurden ausschließlich Startkonfigurationen mit zufallsverteilten Leerstellen verwendet. Die Abbildungen 4.30 – 4.35 zeigen die entsprechenden Streubilder und Differenzdarstellungen.

Die Streubilder der Startkonfigurationen zeigen hier viel deutlicher die von den Atomverschiebungen verursachten großräumigen Strukturen als dies beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell der Fall war, denn die lokalen Intensitätsfluktuationen sind nun aufgrund des größeren Modells, in dem die Zufallsverteilung der Leerstellen einer idealen statistischen Verteilung näher kommen, auf einer kleineren Längenskala ( $1/20$ -Rasterung des  $\mathbf{Q}$ -Raums) und stören das Gesamtbild weniger. Entsprechend sind bei den Streubildern der Ergebniskonfigurationen die Zackenmuster in den Niveaulinien auf einer kleineren Längenskala, die kleinen Nebenmaxima wurden in ihrer räumlichen Ausdehnung zwar geringer, ihre Zahl ist aber entsprechend angestiegen. Wieder liegen die auffälligsten Nebenmaxima bei  $\xi \xi \zeta \approx 1.8 \ 1.8 \ 1.9$  außerhalb des Bereichs der experimentellen Daten.

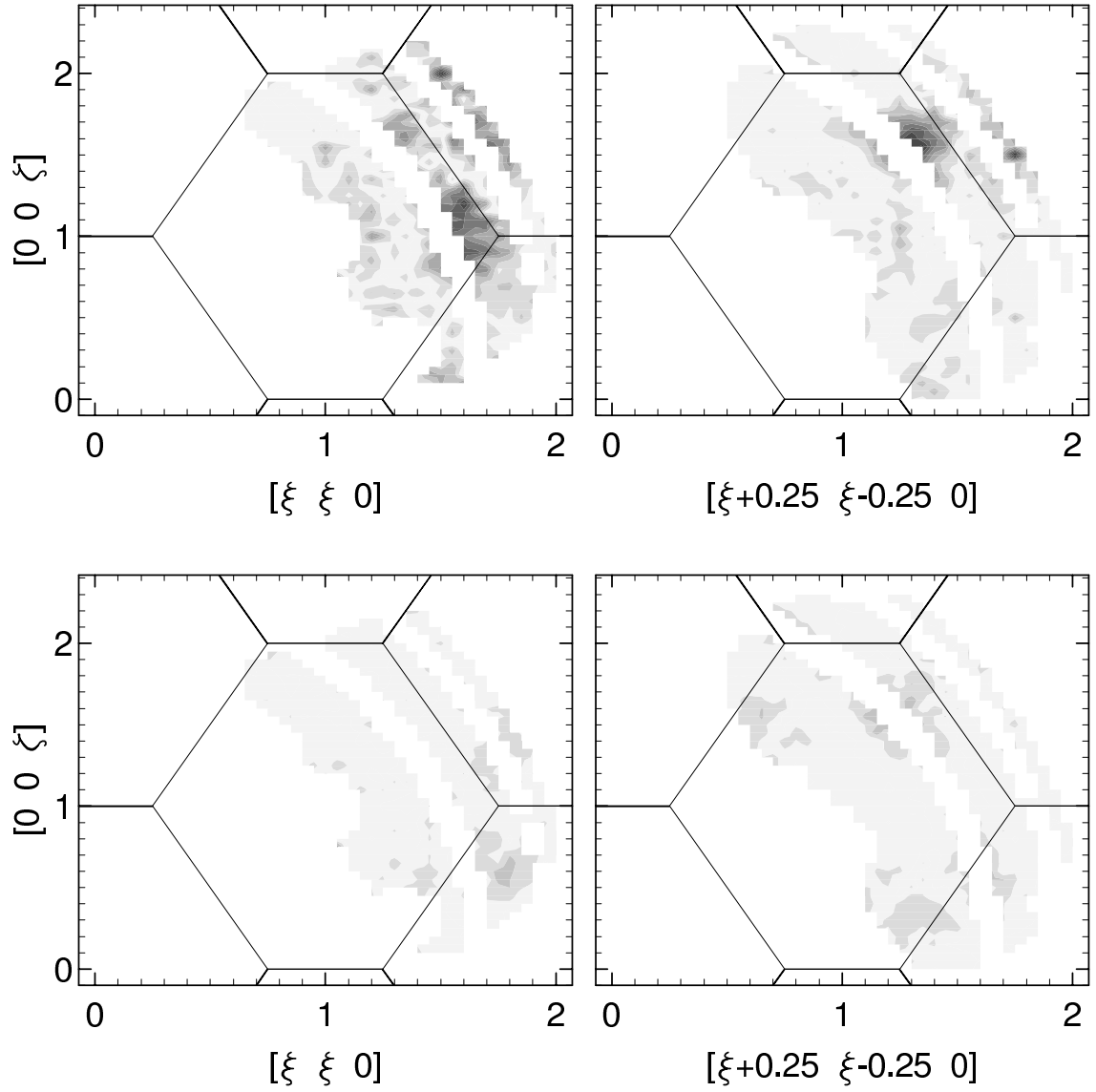
Insbesondere in den Abbildungen 4.33 unten und 4.35 oben ist dort, wo aus dem experimentellen Datensatz der innere der beiden Ringe herausgeschnitten wurde, ein heller Streifen zu sehen, der aufgrund der Symmetrieeigenschaften des reziproken Sauerstoff-Untergitters bezüglich des Punktes  $1 \ 1 \ 1$  derart gespiegelt wurde, daß insgesamt ein rauteförmiges helles Muster mit dem Mittelpunkt  $1 \ 1 \ 1$  entstanden ist. Der Mangel an Sollwerten im Bereich dieses Rings, der im Falle der groben Rasterung des  $\mathbf{Q}$ -Raums beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell nicht auftrat (siehe Abbildungen 4.18 und 4.19), hat also zu einer sichtbaren Störung der Modellanpassung geführt.

Die bereits beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell insbesondere bei  $\text{CeO}_{1.765}$  beobachtete fehlerhafte Wiedergabe der Ausläufer des diffusen Maximums in der Schicht 0.25 der  $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Zone wurde nicht besser, sie wird vermutlich durch die zu einfachen Modellannahmen bei der Beschreibung der Atomverschiebungen hervorgerufen.

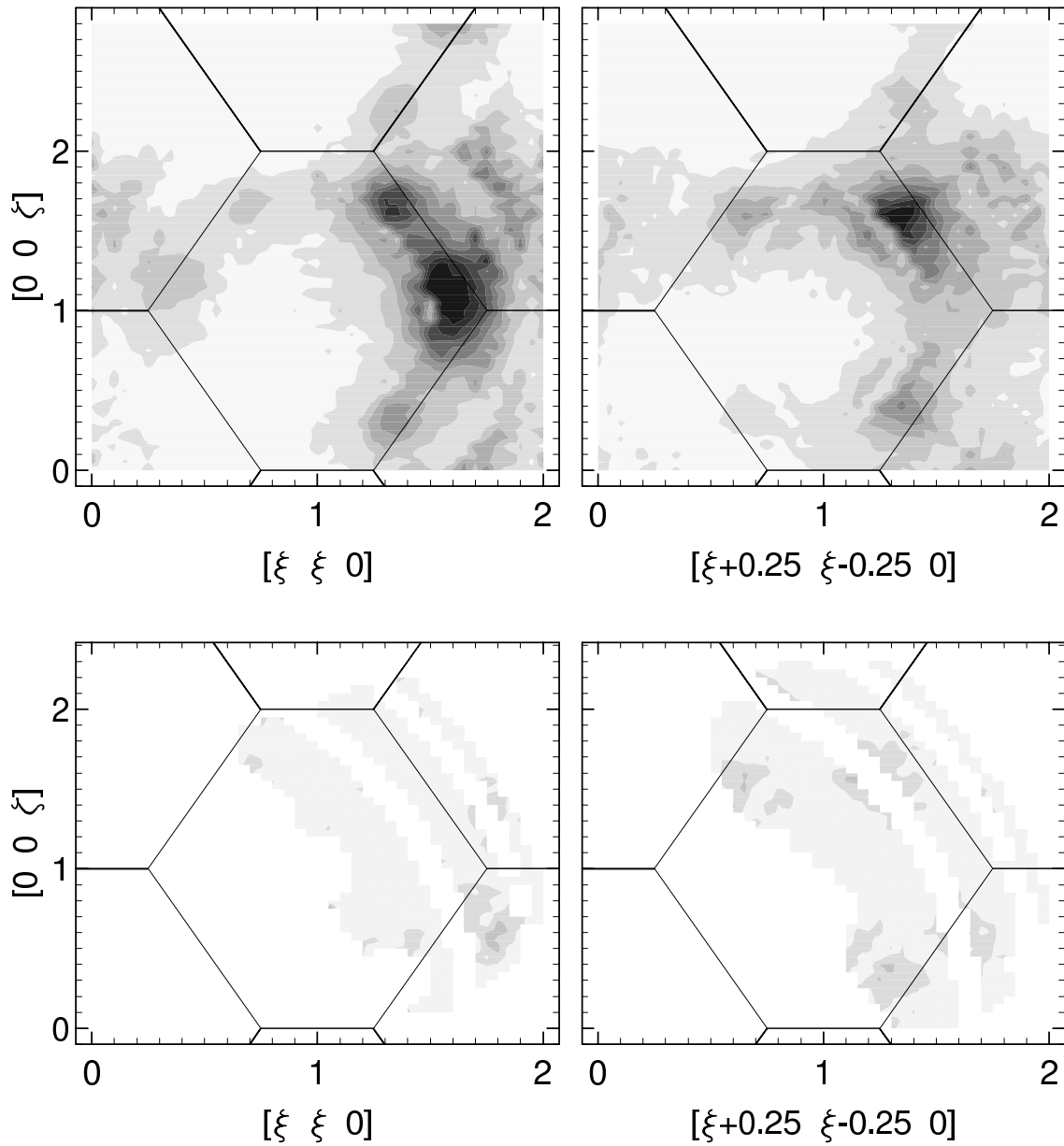
Die Leerstellenkonzentrationen  $c_V$ , die sich bei variablem  $c_V$  aus den RMC-Anpassungen ergaben, liegen mit 11.5% und 12.6% beim  $20 \times 20 \times 20$ -Modell deutlich näher an den Sollwerten 10% und 11.8% als beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell.



**Abbildung 4.30:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für eine Startkonfiguration mit Zufalls-Leerstellenverteilung (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.19) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 10.0% fest vorgegeben.

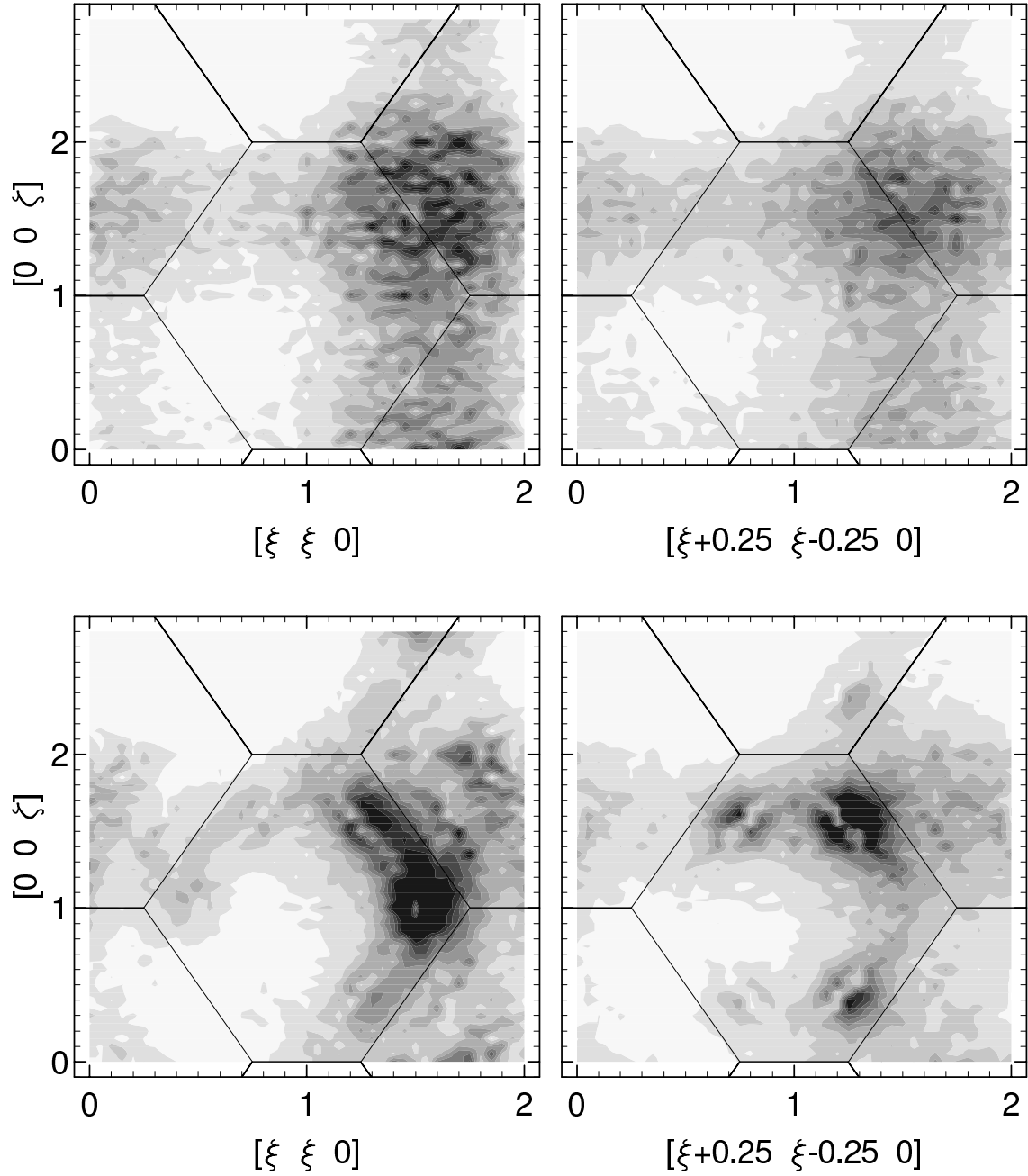


**Abbildung 4.31:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.30 dargestellten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.19 dargestellten diskretisierten Meßdaten.  
 Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.

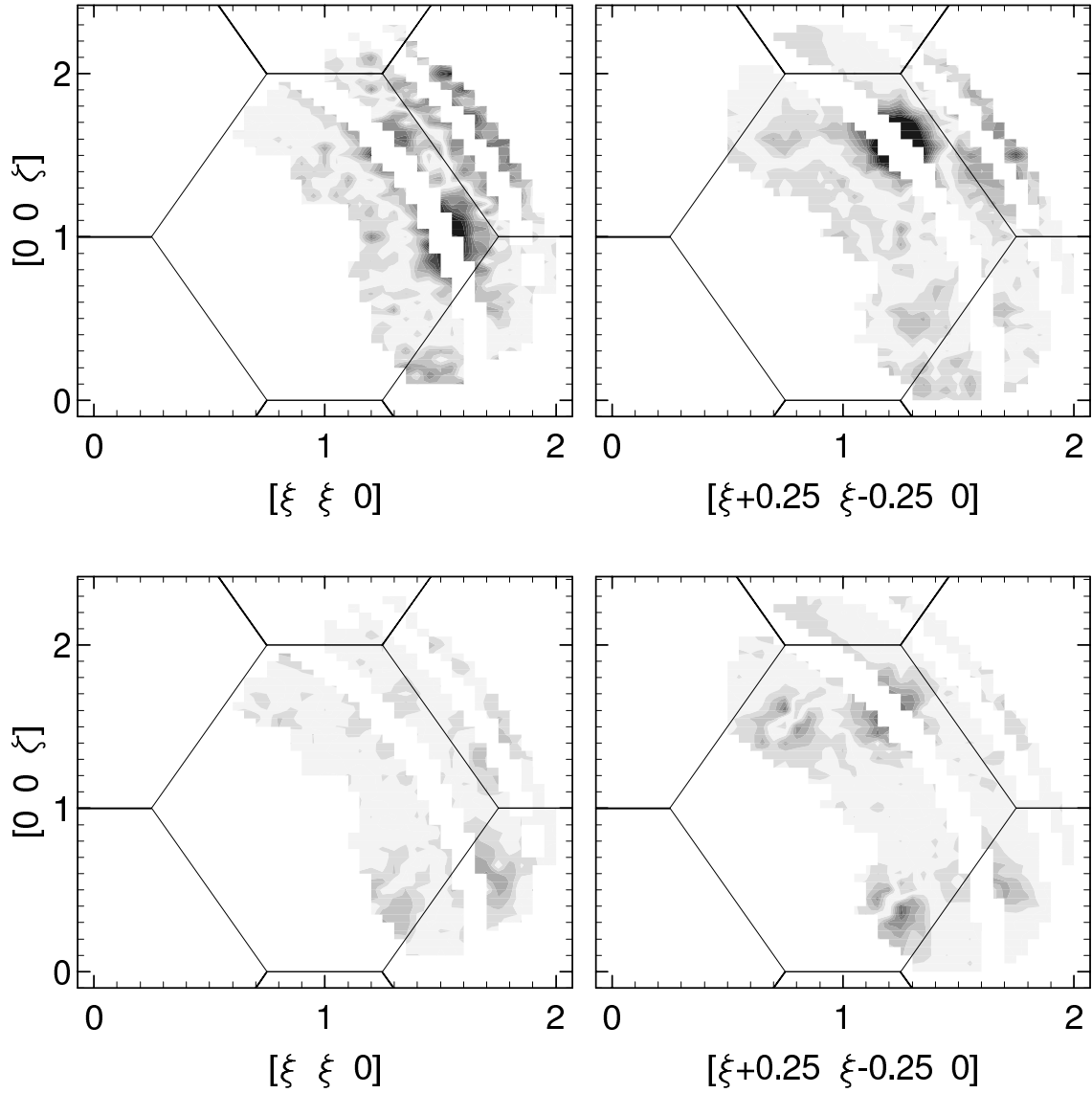


**Abbildung 4.32:** Oben: Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (siehe Abbildung 4.19) erzeugte Konfiguration, wobei die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen variabel war. Die Modellgröße beträgt  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen, die Startkonfiguration war dieselbe Zufalls-Leerstellenverteilung wie bei der RMC-Anpassung mit festgehaltener Leerstellenkonzentration. Die Ergebniskonfiguration enthält 11.5% Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter.

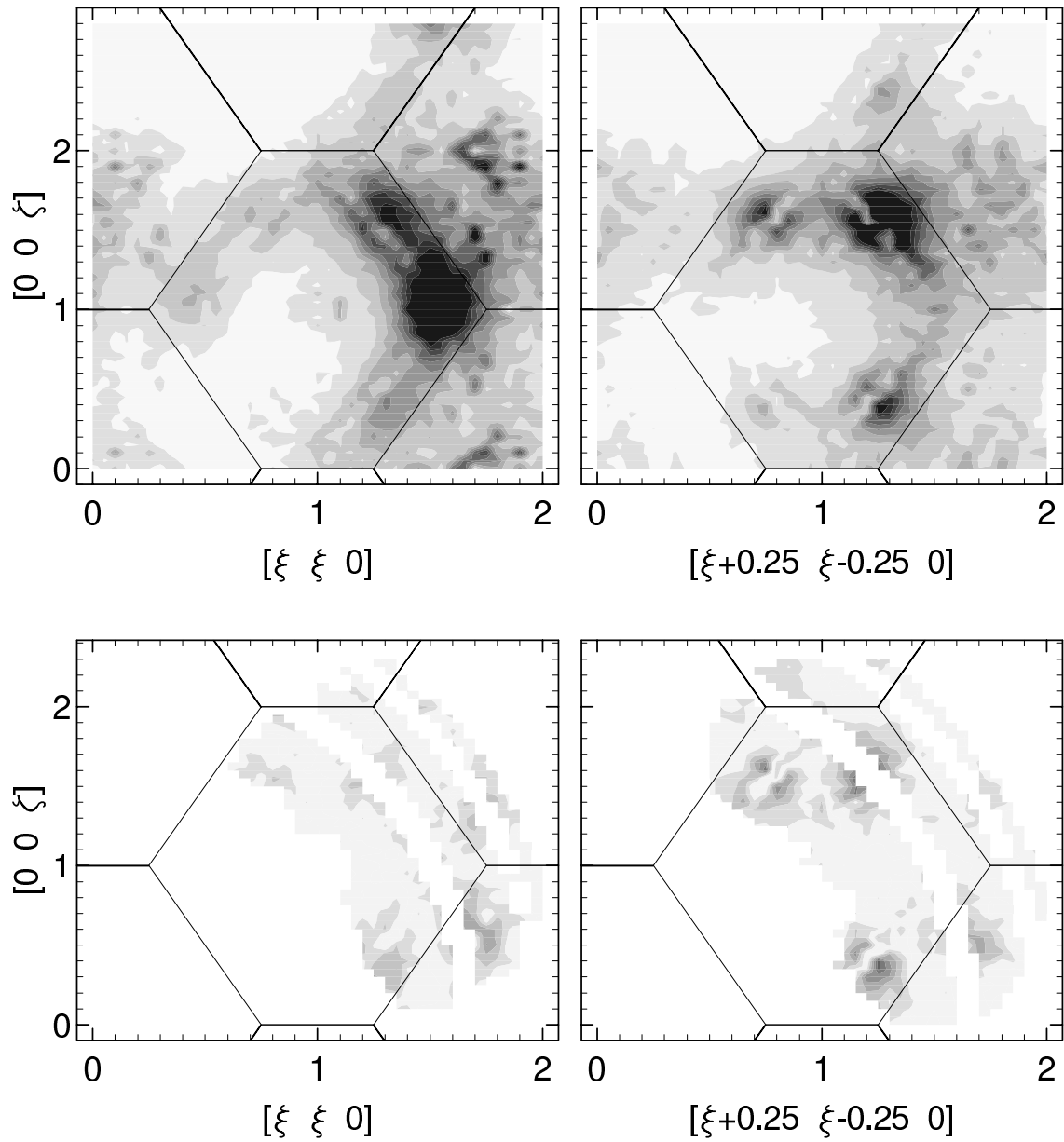
Unten: Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den oben abgebildeten simulierten Streubildern und den im oberen Teil der Abbildung 4.19 dargestellten diskretisierten Meßdaten.



**Abbildung 4.33:** Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für eine Startkonfiguration mit Zufalls-Leerstellenverteilung (oben) und für die hieraus mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  (siehe Abbildung 4.19) erzeugte Konfiguration (unten). Die Modellgröße beträgt  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen, die Leerstellenkonzentration war mit 11.8% fest vorgegeben.



**Abbildung 4.34:** Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den in Abbildung 4.33 dargestellten simulierten Streubildern und den im unteren Teil der Abbildung 4.19 dargestellten diskretisierten Meßdaten.  
 Oben: Startkonfiguration, unten: Resultat der RMC-Anpassung.



**Abbildung 4.35:** Oben: Konturdarstellungen der berechneten diffusen Streubilder für die mittels RMC-Anpassung an die Daten der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  (siehe Abbildung 4.19) erzeugte Konfiguration, wobei die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen variabel war. Die Modellgröße beträgt  $20 \times 20 \times 20$  Einheitszellen, die Startkonfiguration war dieselbe Zufalls-Leerstellenverteilung wie bei der RMC-Anpassung mit festgehaltener Leerstellenkonzentration. Die Ergebniskonfiguration enthält 12.6% Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter. Unten: Konturdarstellungen der Differenzintensitäten zwischen den oben abgebildeten simulierten Streubildern und den im unteren Teil der Abbildung 4.19 dargestellten diskretisierten Meßdaten.

#### 4.3.3.4 Quantitative Bewertung der Qualität der Modellanpassungen

In Gleichung 4.33 wurde  $D$  als Maß für die Summe der quadratischen Abweichungen des simulierten Streubildes von den diskretisierten Meßdaten definiert. Diese Größe soll nun dazu verwendet werden, die Qualität der verschiedenen Modellanpassungen vergleichend zu bewerten. Eine absolute Bewertung, wie sie bei der Strukturverfeinerung anhand der  $R$ -Werte durchgeführt wird, scheitert hier daran, daß keine absolute Normierung für  $D$  zur Verfügung steht. Deshalb wird der Quotient  $\mathcal{D} = D_{\text{Erg.}}/D_{\text{Start}}$  verwendet, der angibt, um welchen Faktor der  $D$ -Wert  $D_{\text{Erg.}}$  des Ergebnisses der RMC-Anpassung kleiner ist als der  $D$ -Wert  $D_{\text{Start}}$  der Startkonfiguration mit zufallsverteilter Leerstellenverteilung.  $\mathcal{D}$  ist also nur ein Maß für den ‘Erfolg’ der RMC-Anpassung, eine Bewertung der Modellannahmen bezüglich der Atomverschiebungen ist darin nicht enthalten. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die  $\mathcal{D}$ -Werte.

Der Vergleich der verschiedenen  $\mathcal{D}$ -Werte für die Ergebnisse der Anpassungen des  $8 \times 8 \times 8$ -Modells an die Daten von  $\text{CeO}_{1.800}$  mit der fest vorgegebenen Leerstellenkonzentration  $c_V = 10.0\%$  bei unterschiedlichen Startkonfigurationen zeigt nochmals sehr deutlich, daß die Startkonfiguration keinen signifikanten Einfluß auf die Qualität des Anpassungsergebnisses hat, selbst wenn eine extrem schlechte Startkonfiguration wie die mit

**Tabelle 4.2:** Quotienten  $\mathcal{D}$  für die verschiedenen RMC-Anpassungen. Alle  $\mathcal{D}$ -Werte für die Anpassungen des  $8 \times 8 \times 8$ -Modells an die Daten von  $\text{CeO}_{1.800}$  sind auf den  $D$ -Wert der Startkonfiguration A mit zufallsverteilter Leerstellenverteilung normiert ( $\mathcal{D}_x = D_x/D_{\text{Start A}}$ ).  $c_V$  bezeichnet die Konzentration der Leerstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter. Leerstellenkonzentrationen mit einem \* ergaben sich bei RMC-Anpassungen mit variablem  $c_V$ .

Ergebnis für Probe ... oder Startkonfig. ...	Modell	verwendete Startkonfig.	$c_V$	$\mathcal{D}$
Zufallsverteilung A	$8 \times 8 \times 8$		10.0%	1.000
Zufallsverteilung B	—		—	1.066
systemat. Verteilung	—		—	153.9
$\text{CeO}_{1.800}$	—	Zufallsvert. A	—	0.252
—	—	Zufallsvert. B	—	0.263
—	—	systemat. Vert.	—	0.252
—	—	Zufallsvert. A	12.2%*	0.196
Zufallsverteilung	$20 \times 20 \times 20$		10.0%	1.000
$\text{CeO}_{1.800}$	—	Zufallsvert.	—	0.164
—	—	Zufallsvert.	11.5%*	0.123
Zufallsverteilung	$8 \times 8 \times 8$		11.8%	1.000
$\text{CeO}_{1.765}$	—	Zufallsvert.	—	0.253
—	—	Zufallsvert.	13.9%*	0.203
Zufallsverteilung	$20 \times 20 \times 20$		11.8%	1.000
$\text{CeO}_{1.765}$	—	Zufallsvert.	—	0.176
—	—	Zufallsvert.	12.6%*	0.145



systematisch verteilten Leerstellen verwendet wird.

Desweiteren zeigt der Vergleich der  $\mathcal{D}$ -Werte aller Ergebniskonfigurationen, daß die diffusen Streubilder der Ergebniskonfigurationen beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell je nach Leerstellenkonzentration eine vier- bis fünfmal kleinere und beim  $20 \times 20 \times 20$ -Modell eine sechs- bis achtmal kleinere quadratische Abweichung zu den experimentellen Daten aufweisen als die diffusen Streubilder der entsprechenden rm Konfigurationen mit einer näherungsweise statistischen Verteilung der Leerstellen. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß die mittels der RMC-Anpassung erzeugten Verteilungsmuster der Leerstellen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, ein signifikantes Ergebnis darstellen.

#### 4.3.3.5 Korrelationen zwischen den Leerstellen

Das Ergebnis einer RMC-Anpassung besteht aus einer sehr unübersichtlichen Anordnung der Sauerstoffleerstellen im Modellkristall. Um dieses Verteilungsmuster charakterisieren zu können, wurde die Anordnung systematisch nach allen im Modellkristall möglichen Paarkorrelationen der Leerstellen durchsucht und die Anzahl der jeweils gefundenen Paare mit der Anzahl der Paare, die bei einer statistischen Verteilung der Leerstellen zu erwarten gewesen wäre, verglichen. Die Paarkorrelationen werden im folgenden anhand des Differenzvektors, der die beiden Leerstellenpositionen verbindet, bezeichnet, wobei als Koordinatensystem das Sauerstoff-Untergitter verwendet wird. Die Bezeichnung der Paarkorrelationen ist also identisch mit der in Abschnitt 3.6 (Seite 60) eingeführten Bezeichnung der Leerstellenpaare bei den Überstrukturen. Wie dort diskutiert wurde, lassen sich alle Korrelationen in einer der Formen  $(0, 0, x)$ ,  $(0, x, y)$ ,  $(x, y, z)$  oder  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  mit  $0 < x \leq y \leq z$  darstellen, wobei  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  nur auftritt, falls  $x + y + z$  ungerade ist.

Der Maximalwert, der für  $x$ ,  $y$  und  $z$  sinnvoll ist, ist bei einem  $n \times n \times n$ -Modellkristall gleich  $n$ , denn aufgrund der periodischen Randbedingungen kann ein  $(x, y, z)$ -Paar auch mit  $(x - m_x \cdot 2n, y - m_y \cdot 2n, z - m_z \cdot 2n)$ ,  $m_x, m_y, m_z \in \mathbb{Z}$ , bezeichnet werden.

Die im folgenden verwendete Leerstellenpaarhäufigkeit  $H_i$  ist analog zu der in Gleichung 4.6 eingeführten Wahrscheinlichkeit  $P_{i(pv)(qw)}$  definiert als die Häufigkeit, mit der sich am Ende eines Korrelationsvektors  $i$  eine zweite Sauerstoffleerstelle befindet, wenn an dessen Anfang eine Sauerstoffleerstelle vorhanden ist. Im Falle einer statistischen Leerstellenverteilung ist der Erwartungswert für jedes  $H_i$  somit gleich der Leerstellenkonzentration  $c_V$ , weshalb es zweckmäßig ist,  $\mathcal{H}_i = H_i/c_V$  zu betrachten. Ist  $\mathcal{H}_i > 1$ , so sind mehr Leerstellenpaare mit dem Korrelationsvektor  $i$  vorhanden als bei einer statistischen Leerstellenverteilung, ist  $\mathcal{H}_i < 1$ , so ist diese Paarkorrelation seltener anzutreffen als bei einer statistischen Verteilung.

Der Vergleich der in den verschiedenen Ergebniskonfigurationen gefundenen Leerstellenpaarhäufigkeiten zeigte, daß nur für relativ kurze Korrelationsvektoren einheitliche Häufigkeiten zu erhalten sind. Bei langen Korrelationsvektoren ergeben sich in Abhängigkeit von der Startkonfiguration, von den Verschiebungsparametern und von der Modellgröße zum Teil stark unterschiedliche Häufigkeiten, die somit für die Modellierung der Streubilder nicht maßgeblich sein können. Tabelle 4.3 zeigt die Zusammenstellung all der Häufigkeiten, die in diesem Sinne als signifikant anzusehen sind, wobei die Häufigkeiten für alle Ergebniskonfigurationen verglichen werden. Es fällt auf, daß keiner der Werte  $\mathcal{H}_i$  stärker als ca.  $\pm 0.2$  von Eins abweicht, es handelt sich also um relativ schwache Korrelationen. Der Vergleich der  $\mathcal{H}_i$  bei den Ergebniskonfigurationen der verschiedenen Startkonfigurationen

**Tabelle 4.3:** Vergleich der interessanten Leerstellenpaarhäufigkeiten, die in den verschiedenen Ergebniskonfigurationen gefunden wurden. Die signifikant von  $\mathcal{H}_i = 1$  abweichenden Werte sind fett gedruckt. Leerstellenkonzentrationen  $c_V$  mit einem \* ergaben sich bei RMC-Anpassungen mit variablem  $c_V$ . Zur Bezeichnung der Startkonfigurationen: A, B: Zufallsverteilungen A bzw. B, C: systematische Verteilung, A', A'', A''' : Zufallsverteilungen.

Probe: Modell: $c_V$ : Start:	CeO <sub>1.800</sub>						CeO <sub>1.765</sub>			
	8×8×8			20×20×20			8×8×8		20×20×20	
	10.0%			12.2%*	10.0%	11.5%*	11.8%	13.9%*	11.8%	12.6%*
	A	B	C	A	A'	A'	A''	A''	A'''	A'''
$i$	$\mathcal{H}_i = H_i/c_V$									
(0, 0, 1)	0.91	0.96	0.81	0.91	0.95	1.02	0.70	0.82	0.85	0.91
(0, 0, 2)	<b>0.82</b>	<b>0.93</b>	<b>0.81</b>	<b>0.80</b>	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>	<b>0.87</b>	<b>0.88</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>
(0, 0, 3)	<b>0.79</b>	<b>0.77</b>	<b>0.68</b>	<b>0.81</b>	<b>0.83</b>	<b>0.84</b>	<b>0.81</b>	<b>0.77</b>	<b>0.87</b>	<b>0.89</b>
(0, 0, 4)	1.09	1.07	0.95	1.03	0.98	0.97	<b>1.26</b>	<b>1.20</b>	<b>1.09</b>	<b>1.08</b>
(0, 1, 1)	<b>0.90</b>	<b>0.85</b>	<b>0.81</b>	<b>0.85</b>	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	0.88	0.95	0.95	0.93
(0, 1, 2)	<b>1.22</b>	<b>1.21</b>	<b>1.20</b>	<b>1.21</b>	<b>1.11</b>	<b>1.10</b>	<b>1.25</b>	<b>1.26</b>	<b>1.13</b>	<b>1.13</b>
(0, 1, 3)	1.10	1.03	1.04	1.09	1.05	1.04	1.05	0.98	1.03	1.01
(0, 2, 2)	1.03	1.07	1.05	1.02	1.00	0.99	0.89	1.00	0.98	0.99
(0, 2, 3)	1.00	0.99	0.98	1.01	1.01	1.02	1.06	1.03	1.02	1.03
(1, 1, 1)	0.92	0.95	1.05	1.03	0.97	1.03	1.04	1.04	1.04	1.06
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{1}$ )	1.07	1.00	1.03	0.93	1.02	1.01	0.89	1.10	1.04	1.04
(1, 1, 2)	1.09	1.07	1.12	1.11	1.06	1.04	1.00	1.03	1.02	1.01
(1, 1, 3)	0.98	1.09	0.98	1.02	1.01	1.00	1.00	0.95	0.98	0.99
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{3}$ )	0.96	1.01	1.02	1.05	1.01	1.00	1.00	0.95	0.98	0.99
(1, 2, 2)	<b>0.80</b>	<b>0.71</b>	<b>0.80</b>	<b>0.86</b>	<b>0.88</b>	<b>0.90</b>	<b>0.86</b>	<b>0.79</b>	<b>0.91</b>	<b>0.90</b>
( $\bar{1}$ , $\bar{2}$ , $\bar{2}$ )	<b>0.83</b>	<b>0.84</b>	<b>0.82</b>	<b>0.87</b>	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	<b>0.75</b>	<b>0.85</b>	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>
(1, 2, 3)	0.95	0.93	0.90	0.94	0.96	0.96	0.98	0.97	0.99	0.99
(2, 2, 2)	<b>1.14</b>	<b>1.12</b>	<b>1.17</b>	<b>1.10</b>	<b>1.10</b>	<b>1.05</b>	<b>1.24</b>	<b>1.24</b>	<b>1.17</b>	<b>1.16</b>

A, B und C zeigt, daß die  $\mathcal{H}_i$ -Werte zwar nicht unerheblich schwanken, die Tendenz ist aber eindeutig stets die gleiche. Dies gilt auch dann, wenn man die RMC-Anpassungen mit variabler und mit fest vorgegebener Leerstellenkonzentration miteinander vergleicht. Zum Vergleich der Korrelationen in den Ergebniskonfigurationen mit den Korrelationen, die in den Startkonfigurationen zufällig bzw. im Falle der systematischen Leerstellenverteilung systematisch enthalten sind, sind die  $\mathcal{H}_i$ -Werte für die Startkonfigurationen in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß kein systematischer Zusammenhang zwischen den in den Ergebnis- und in den Startkonfigurationen enthaltenen Korrelationen besteht.

Weiter ist in Tabelle 4.3 zu erkennen, daß bei den Ergebniskonfigurationen des 20×20×20-Modells die Abweichungen der  $\mathcal{H}_i$  von Eins einheitlich etwas geringer sind als bei dem 8×8×8-Modell. Dies mag daran liegen, daß beim größeren Modell zusätzliche lange Korrelationsvektoren zur Verfügung standen, die zwar keine signifikanten Korrelationen

**Tabelle 4.4:** Übersicht über die in den Startkonfigurationen zufällig bzw. im Falle der systematischen Leerstellenverteilung systematisch enthaltenen Paarhäufigkeiten. Die Bezeichnung der Startkonfigurationen ist genauso gewählt wie in Tabelle 4.3.

Modell:		8×8×8			20×20×20	
$c_V$ :		10.0%		11.8%	10.0%	11.8%
Start:		A	B	C	A'	A'''
$i$	$\mathcal{H}_i = H_i/c_V$					
001	1.03	1.06	0.20	0.96	1.01	1.00
002	0.99	0.96	0.00	0.96	0.98	0.98
003	0.98	0.93	0.00	1.05	0.99	1.00
004	1.03	0.98	0.00	1.06	0.98	0.98
011	0.97	0.96	1.18	1.00	1.00	1.00
012	1.03	1.00	0.25	1.03	1.01	1.01
013	1.04	0.93	0.83	1.03	1.00	0.99
022	0.99	1.10	2.77	0.98	0.99	0.99
023	0.90	1.00	1.91	0.92	1.01	1.01
111	1.04	0.89	0.49	1.08	1.02	1.01
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	1.03	1.09	0.61	0.94	1.01	1.02
112	1.05	0.99	1.10	1.03	1.02	1.00
113	0.97	1.04	0.57	0.99	0.99	1.01
$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$	0.99	0.93	0.68	0.99	1.02	1.02
122	1.05	1.03	1.62	1.00	1.00	0.99
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	0.85	0.88	1.43	0.94	1.00	1.00
123	1.02	1.00	1.10	1.01	1.00	0.99
222	1.06	0.97	0.24	0.99	0.99	1.00

ergaben, die aber dennoch kleine konstruktive Beiträge zum Streubild liefern konnten, was die Beiträge der signifikanten Korrelationen schwächen konnte. Dies wäre also eine Folge der Überbestimmung des Anpassungsproblems. Desweiteren kommt die im Streubild erkennbare Störung durch den herausgeschnittenen Ring, die, wie oben bereits diskutiert, bei dem 8×8×8-Modell nicht vorhanden ist, als Ursache hierfür in Frage. Dessen ungeachtet stimmen aber die qualitativen Tendenzen der Korrelationen bei beiden Modellen überein, lediglich bei der Korrelation (0,0,1) sind widersprüchliche  $\mathcal{H}_i$ -Werte in den Spalten drei und sechs der Tabelle 4.3 zu finden.

Die  $\mathcal{H}_i$ -Werte, die deutlich von Eins abweichen, wurden in der Tabelle 4.3 fett gedruckt. Vergleicht man die Resultate für die beiden Proben CeO<sub>1.800</sub> und CeO<sub>1.765</sub>, so findet man bei den Korrelationen (0,0,3), (0,0,4) und (0,1,1) eindeutige Abhängigkeiten von der Zusammensetzung, eventuell auch bei (2,2,2). Die Beiträge zum Streubild, also die Differenzbeträge  $|\mathcal{H}_i - 1|$ , nehmen bei (0,0,3) und (0,1,1) von CeO<sub>1.800</sub> nach CeO<sub>1.765</sub> ab und bei (0,0,4) und (2,2,2) zu.

Abschließend ist in Tabelle 4.5 dokumentiert, wie die  $\mathcal{H}_i$ -Werte der Ergebniskonfigurationen auf eine Veränderung der Verschiebungsparameter für die Cer- und die Sauerstoffatome reagieren. In der letzten Spalte wurden die bei Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (Probe CeO<sub>1.698</sub>, Raum-

**Tabelle 4.5:** Vergleich der Leerstellenpaarhäufigkeiten, die sich in den Ergebniskonfigurationen für  $\text{CeO}_{1.800}$  beim  $8 \times 8 \times 8$ -Modell mit fest vorgegebener Leerstellenkonzentration  $c_V = 10.0\%$  einstellten, wenn verschiedene Verschiebungsparameter für die Cer- und die Sauerstoffatome verwendet wurden. Als Ausgangskonfiguration wurde stets die zufallsverteilte Leerstellenanordnung A (mit den jeweiligen Verschiebungsparametern) verwendet. Die Verschiebungen der Sauerstoffatome betrugen  $x \cdot [1\ 0\ 0] \cdot a$ , die der Cer-Atome  $-y \cdot [1\ 1\ 1] \cdot a$ .

	$x:$ 0.024	0.015	0.035	0.024	0.024	0.051
	$y:$ 0.0013	0.0013	0.0013	0.0000	0.0030	0.0172
$i$	$\mathcal{H}_i = H_i/c_V$					
(0, 0, 1)	0.91	1.01	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.82</b>	<b>0.67</b>
(0, 0, 2)	<b>0.82</b>	<b>0.80</b>	<b>0.84</b>	<b>0.89</b>	0.98	0.96
(0, 0, 3)	<b>0.79</b>	<b>0.81</b>	<b>0.85</b>	<b>0.86</b>	<b>0.85</b>	<b>0.84</b>
(0, 0, 4)	1.09	0.98	1.11	0.98	1.03	1.07
(0, 1, 1)	<b>0.90</b>	<b>0.81</b>	<b>0.90</b>	<b>0.81</b>	<b>0.90</b>	0.99
(0, 1, 2)	<b>1.22</b>	<b>1.24</b>	<b>1.22</b>	<b>1.27</b>	<b>1.22</b>	<b>1.26</b>
(0, 1, 3)	1.10	1.11	1.03	1.05	1.10	1.03
(0, 2, 2)	1.03	1.10	1.06	1.07	1.14	0.94
(0, 2, 3)	1.00	1.02	1.03	1.06	1.07	1.08
(1, 1, 1)	0.92	0.99	0.90	1.03	0.96	0.94
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{1}$ )	1.07	0.90	<b>0.84</b>	1.06	1.10	<b>1.15</b>
(1, 1, 2)	1.09	1.09	1.07	1.11	1.07	1.10
(1, 1, 3)	0.98	1.07	1.02	1.05	1.05	0.89
( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ , $\bar{3}$ )	0.96	0.98	0.97	1.01	1.03	1.07
(1, 2, 2)	<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	<b>0.82</b>	<b>0.85</b>	<b>0.74</b>	<b>0.85</b>
( $\bar{1}$ , $\bar{2}$ , $\bar{2}$ )	<b>0.83</b>	<b>0.83</b>	<b>0.81</b>	<b>0.85</b>	<b>0.77</b>	<b>0.91</b>
(1, 2, 3)	0.95	0.93	0.88	0.90	0.92	0.95
(2, 2, 2)	<b>1.14</b>	<b>1.22</b>	<b>1.17</b>	<b>1.18</b>	<b>1.25</b>	1.05

temperatur) gefundenen mittleren Atomverschiebungen verwendet.

Bei den Korrelationen (0, 0, 1) und ( $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$ ) sind tendenziell widersprüchliche  $\mathcal{H}$ -Werte zu finden, ansonsten sind die qualitativen Tendenzen einheitlich. Die Signifikanz der Korrelationen (0, 0, 2), (0, 1, 1) und (2, 2, 2) erscheint allerdings sehr fraglich. Hingegen sind die Korrelationen (0, 0, 3), (0, 1, 2), (1, 2, 2) und ( $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{2}$ ) unabhängig von der Wahl der Verschiebungsparameter und, wie Tabelle 4.3 zeigte, unabhängig von der Startkonfiguration und der Modellgröße, stets tendenziell übereinstimmend und signifikant von Eins verschieden.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Leerstellenverteilungsmustern, die bei den Überstrukturen vorhanden sind (siehe Tabelle 3.22), so findet man deutliche Übereinstimmungen. Sowohl in den ferngeordneten Phasen als auch in den Modellstrukturen für die nahgeordnete Hochtemperaturphase treten bevorzugt insbesondere (0, 1, 2)-Leerstellenpaare auf, wogegen (0, 0, 3)-, (1, 2, 2)-, ( $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{2}$ )-Paare nicht bzw. nur selten vorkommen.

Bei anderen Leerstellenkorrelationen, wie z.B.  $(0, 2, 3)$ , kann nicht von einer Übereinstimmung gesprochen werden, deutliche Widersprüche sind aber bei keiner der betrachteten Korrelationen vorhanden.

#### 4.3.3.6 Abschließende Betrachtungen

Resümierend kann festgehalten werden, daß es mittels der Reversen Monte Carlo Methode möglich war, ausgehend von einem sehr einfachen Modell für die Atomverschiebungen die diffuse Streuung der Hochtemperaturphase bei  $\text{CeO}_{1.800}$  und  $\text{CeO}_{1.765}$  qualitativ zu reproduzieren. Die wesentlichen qualitativen Charakteristika der simulierten Leerstellenverteilungen, die in den Modellkristallen gefunden wurden, insbesondere das bevorzugte Auftreten von  $(0, 1, 2)$ -Leerstellenpaaren, erscheinen beim Vergleich mit den Leerstellenanordnungen in den beobachteten Überstrukturen (siehe Abschnitt 3.6) grundsätzlich plausibel. Es kann aber sicherlich nicht ausgeschlossen werden, daß einzelne der betrachteten Korrelationen qualitativ falsch sind.

Bei den quantitativen Aussagen bezüglich der Leerstellenkorrelationen muß von erheblichen Fehlern ausgegangen werden. Erstens zeigen die Korrelationswerte eine systematische Abhängigkeit von der Modellgröße und zweitens sind erhebliche Schwankungen in Abhängigkeit von den Verschiebungsparametern und der verwendeten Startkonfiguration festzustellen. Abgesehen davon erscheinen  $\mathcal{H}$ -Werte im Bereich von 0.7 bis 1.2 durchaus realistisch.

Die starken Abweichungen der optimierten Werte für die beiden Verschiebungsparameter von den Werten, die, basierend auf den ermittelten Atomverschiebungen in den Überstrukturen, als realistisch anzunehmen sind, sind vermutlich auf das zu einfache Modell für die Atomverschiebungen zurückzuführen. Es konnte aber exemplarisch gezeigt werden, daß die Wahl der Verschiebungsparameter keine dramatischen Auswirkungen auf die Paarverteilungen der Leerstellen in den mittels RMC erzeugten Leerstellenkonfigurationen hat.

Es stellt sich hier die Frage, ob es sinnvoll wäre, ein aufwendigeres Modell für die Atomverschiebungen zu entwickeln. Zum einen könnten die Verschiebungen von mehr als nur den nächstbenachbarten Atomen berücksichtigt werden. Zum anderen könnten für Atome, die zu mehreren Leerstellen benachbart sind, nicht die linearen Überlagerungen der von den einzelnen Leerstellen verursachten Verschiebungen sondern aufwendiger bestimmte Verschiebungsvektoren verwendet werden. Dies würde in jedem Fall die Einführung einer größeren Anzahl weiterer Parameter erfordern. Es ist absehbar, daß es nicht möglich wäre, diese alle mittels eines Anpassungsverfahrens an die Meßdaten zu bestimmen, denn hierbei wäre das Anpassungsproblem in vergleichbarer Weise überbestimmt, wie es bei dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Auswertungsversuch mittels der Anpassung von Korrelationsparametern der Fall war. Es wäre dann vielmehr erforderlich, die Anzahl der freien Parameter mittels physikalisch begründbarer Zusatzbedingungen, z.B. unter Verwendung eines Potentialmodells, stark zu reduzieren. Ob es auf der Grundlage eines solchen Modells möglich wäre, mittels RMC Leerstellenkorrelationen zu ermitteln, die nachweisbar zuverlässiger sind als die hier erhaltenen, erscheint eher fraglich. Jedenfalls hätte der hierzu erforderliche Aufwand den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.



## 5 Messungen am Dreiachsen-spektrometer UNIDAS

Bei den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Messungen der diffusen Neutronenstreuung an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  wurden bei Raumtemperatur Überstruktureflexe in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene beobachtet, die sich im Temperaturbereich von 700 K bis 1000 K auflösen und in diffuse Streuung übergehen. Die meisten Reflexe befanden sich auf oder sehr nahe bei den Geraden  $[\xi\ \xi\ \xi/2]$  und  $[\xi\ \xi\ 2-\xi/2]$  im Bereich  $1.4 < \xi < 1.9$  (siehe Abbildung 4.3).

Diese Messungen am DNS lieferten nur sehr grobe Informationen über die genauen Positionen der Überstruktureflexe, die Profile der Hauptstruktureflexe und die jeweiligen temperaturabhängigen Veränderungen. Um weitere Informationen über die Phasenübergänge und die auftretenden Überstrukturen zu bekommen, wurden deshalb an derselben Probe weitere Experimente am Dreiachs-Neutronenspektrometer UNIDAS, das sich am Reaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich befindet, durchgeführt. Hierbei wurden die oben erwähnten Überstruktureflexe im Bereich  $[\xi\ \xi\ \xi/2]$  und  $[\xi\ \xi\ 2-\xi/2]$ ,  $1.4 < \xi < 1.9$  sowie ausgesuchte Hauptstruktureflexe näher untersucht.

Ebenso wurde die Probe  $\text{CeO}_{1.765}$ , ausgehend von dem bei Raumtemperatur am DNS gemessenen Streubild (siehe Abschnitt 4.2.1), am UNIDAS untersucht, wobei auch hier das Interesse ausgesuchten Überstruktur- und Hauptstruktureflexen bei variabler Temperatur galt.

Das UNIDAS befindet sich an einem Strahlrohr für thermische Neutronen. Es verfügt über einen Graphit-Doppel-Monochromator (vertikal fokussierend), einen Graphit-Analysator (fokussierend), Graphit-Filter und Rutherford-Kollimatoren. Als Detektoren dienen  $^3\text{He}$ -Zählkammern. Die Untergrundzählrate liegt bei nur 2 counts/min.

Die Proben konnten bei diesen Messungen jeweils in den Niob-Behältern, in die sie bereits für die Messungen am DNS eingeschweißt worden waren (siehe Abschnitt 4.1), belassen werden, sodaß garantiert war, daß der Sauerstoffgehalt des jeweiligen Probenkristalls bei beiden Messungen gleich war. Die gekapselten Proben wurden in einem Standardofen des UNIDAS unter Vakuum geheizt, die Probentemperatur wurde mittels zweier NiCr-Ni-Thermoelemente überwacht, die ca. 1 cm oberhalb und unterhalb der Probe in die Befestigung des Probenbehälters eingesteckt waren. Der Kristall war mit der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung senkrecht zur Streuebene orientiert. Es wurden hauptsächlich elastische Messungen durchgeführt. Bei diesen wurde die Strahlkollimation zu  $(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) = (24', 15', 15', 15')$  gewählt. Die verwendete Wellenlänge war stets 2.36 Å, wobei ein Graphitfilter zur Unterdrückung von  $\lambda/2$  verwendet wurde.

Aufgrund der hohen Auflösung im **Q**-Raum und der sehr niedrigeren Untergrundzählra-

te war es mit dem UNIDAS möglich, die Überstruktur- und Hauptstrukturreflexe weitaus präziser zu untersuchen (Halbwertsbreite, Reflexaufspaltung, Trennung nahe beieinanderliegender Reflexe), als dies z.B. mit dem SV28 möglich gewesen wäre.

## 5.1 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.800}$

Im folgenden werden die Untersuchungen an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  beschrieben. Da die DNS-Messungen bei Raumtemperatur und bei 700 K keinerlei Unterschiede aufwiesen und auch nach dem Phasendiagramm (Abbildung 1.3) unterhalb von 700 K keine strukturellen Veränderungen zu erwarten waren, wurden die Untersuchungen an der Tieftemperaturphase bei 667 K durchgeführt, um lange Abkühlzeiten zu vermeiden.

### 5.1.1 Genaue Positionsbestimmung der Überstrukturreflexe

Zur genauen Bestimmung der Lage der Überstrukturreflexe in der Tieftemperaturphase wurde die elastische Streuung in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene des  $\mathbf{Q}$ -Raums in den Bereichen  $\xi \xi/2 + \Delta l$  und  $\xi \xi/2 - \xi/2 + \Delta l$ ,  $1.43 < \xi < 1.9$  und  $-0.05 \leq \Delta l \leq 0.06$  rasterartig vermessen mit Schrittweiten  $\delta\xi = 0.004$  und  $\delta\Delta l = 0.01$  für  $-0.05 \leq \Delta l \leq 0.02$  bzw.  $\delta\Delta l = 0.02$  für  $0.02 \leq \Delta l \leq 0.06$ . Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

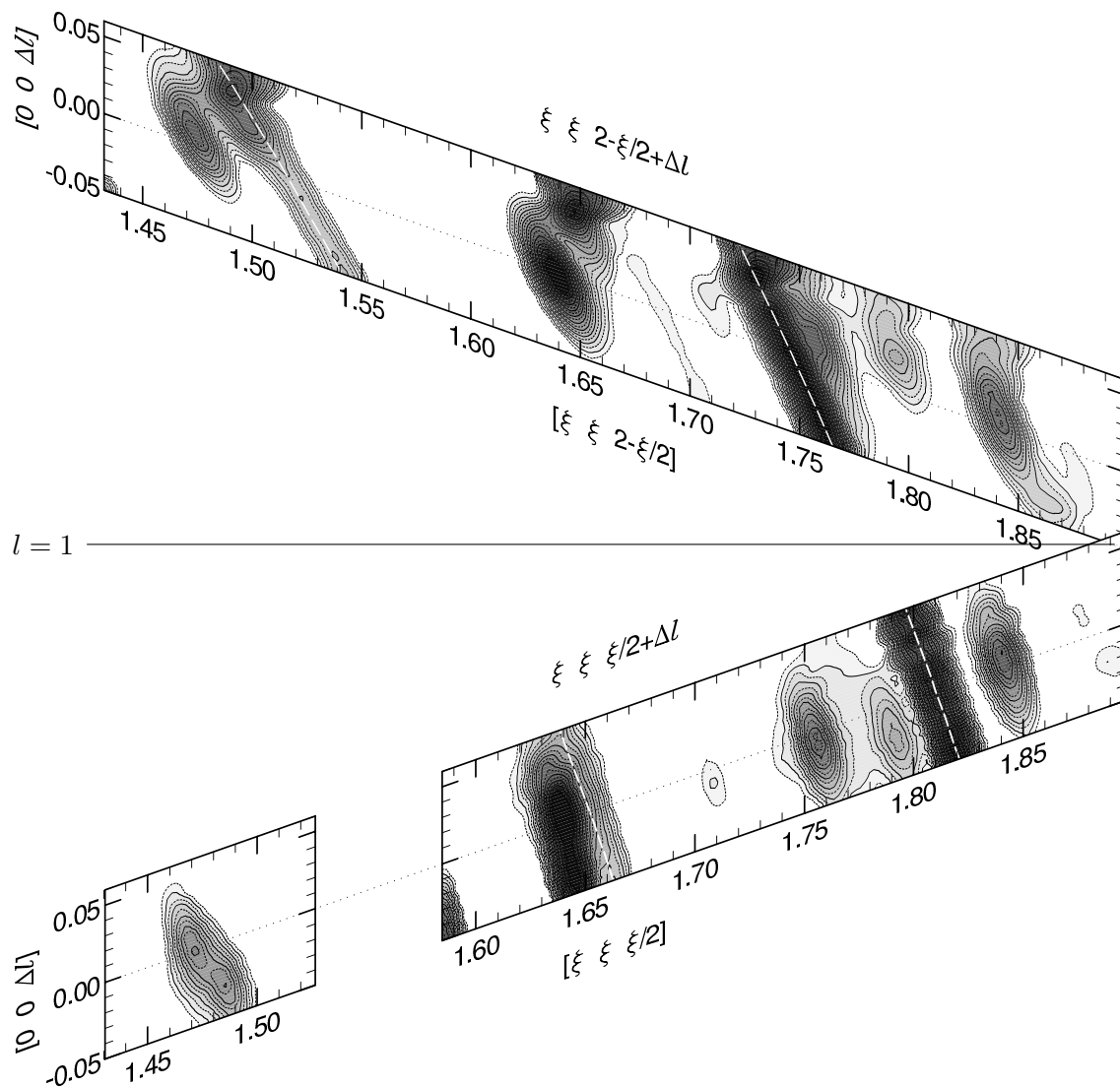
Die Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe betragen ca.  $0.017 \text{ \AA}^{-1}$  in longitudinaler Richtung und ca.  $1.3^\circ$  in transversaler Richtung und unterscheiden sich damit nicht signifikant von den Halbwertsbreiten der Hauptstrukturreflexe (siehe Abschnitt 5.1.3).

Um auf die vorliegende Überstrukturzelle oder, falls die Probe zweiphasig sein sollte, auf die vorliegenden Überstrukturzellen rückschließen zu können, ist die Anzahl der hier gemessenen Überstrukturreflexe natürlich sehr klein. Hinzu kommt, daß es aufgrund des Experimentaufbaus nicht möglich war, zu prüfen, in wie weit die Reflexe eventuell leicht außerhalb der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegen. Nimmt man an, daß die drei Reflexe, die auf den Geraden  $[\xi \xi \xi/2]$  bzw.  $[\xi \xi/2 - \xi/2]$  liegen, auch genau in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegen, so wären die Reflexe  $\xi = 1.473$  und  $1.640$  einigermaßen mit einer Elffach-Überstruktur verträglich ( $16/11 = 1.455$ ,  $18/11 = 1.636$ ), wenn auch  $\xi = 1.473$  besser mit einer 13- oder 15-fach-Überstruktur übereinstimmen würde ( $19/13 = 1.462$ ,  $22/15 = 1.467$ ). Der Reflex  $\xi = 1.756$  müßte jedoch eher von einer Achtfach-Überstruktur stammen ( $14/8 = 1.75$ ), der nächstgelegene Reflex einer Elffach-Überstruktur ist zu weit entfernt ( $19/11 = 1.727$ ). Jedenfalls ist bzw. sind die vorliegende(n) Überstruktur(en) von großer Periodizität. Die Schärfe der Überstrukturreflexe läßt aber keinen Zweifel daran, daß es sich tatsächlich um eine Überstruktur und nicht nur um Nahordnung handelt.

### 5.1.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Überstrukturreflexe

Zur Bestimmung der Anzahl der Phasenübergänge und der zugehörigen Phasenübergangstemperaturen wurden die Überstrukturreflexe im Bereich  $[\xi \xi \xi/2]$  und  $[\xi \xi/2 - \xi/2]$ ,  $1.3 < \xi < 2.0$  bei unterschiedlichen Temperaturen, sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen der Probe, beobachtet.



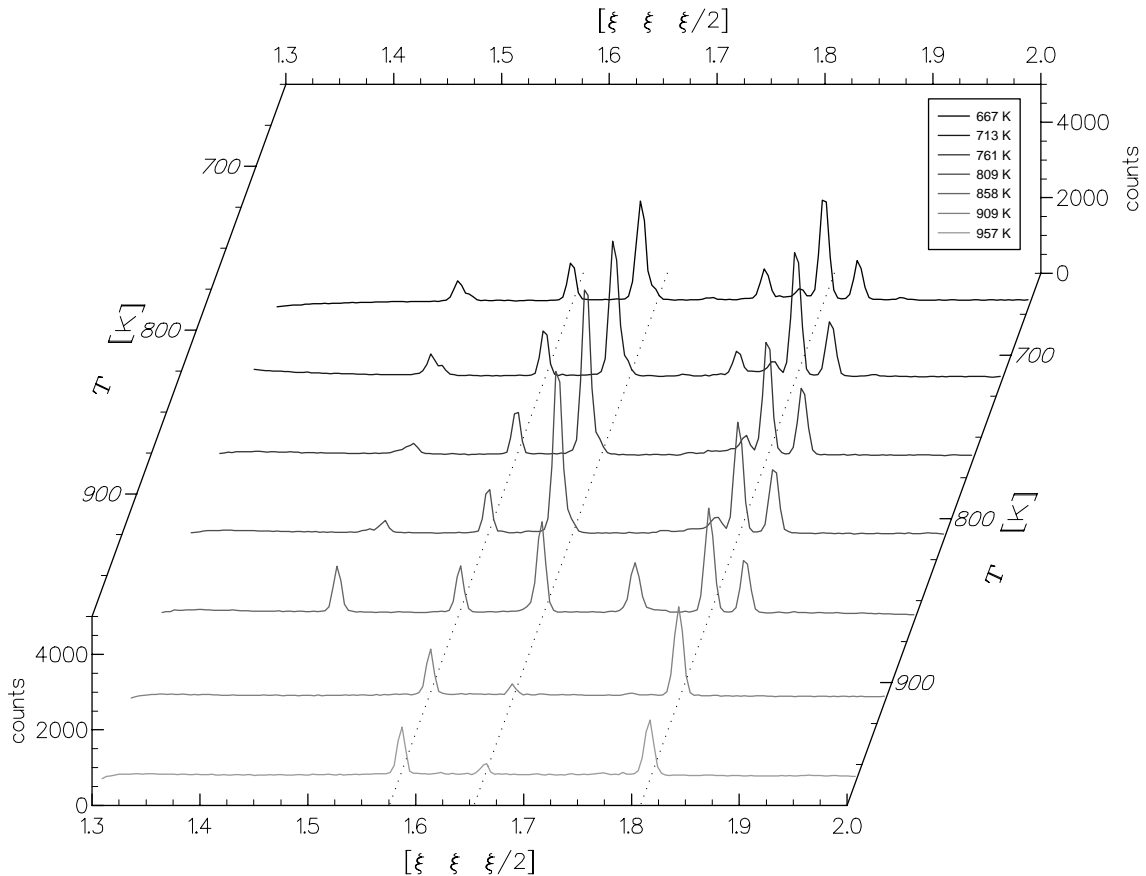


**Abbildung 5.1:** Konturdarstellung der elastischen Streuintensität der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ , Tieftemperaturphase (667 K), in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene in den Bereichen  $\xi \xi \xi/2 + \Delta l$  und  $\xi \xi 2 - \xi/2 + \Delta l$ . Die unterbrochenen weißen Linien markieren den Verlauf von Debye-Scherrer-Ringen, die von Molybdän (111-Reflex, bei  $\xi \approx 1.51$  im oberen bzw. bei  $\xi \approx 1.65$  im unteren Teil der Darstellung) und Aluminium (200, bei  $\xi \approx 1.75$  bzw.  $\xi \approx 1.81$ ) verursacht werden (Ofenbauteile). Der Debye-Scherrer-Ring des 111-Reflexes von Niob (Probenbehälter, Ofenbauteile) ist in der linken unteren Ecke der oberen Darstellung sowie in der linken unteren Ecke des rechten Teils der unteren Darstellung zu sehen. Die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene ist hier unverzerrt dargestellt, die elliptische Form der Reflexe gibt die unterschiedlichen Reflexbreiten in transversaler und in longitudinaler Richtung wieder. Die Zentren der Überstrukturreflexe liegen spiegelsymmetrisch zur Ebene  $l = 1$ , ihre Intensitäten sind jedoch unterschiedlich. Bei  $\xi = 1.473, 1.640, 1.756$  und  $1.84$  befinden sich Reflexe sehr genau auf den Geraden  $[\xi \xi \xi/2]$  bzw.  $[\xi \xi 2 - \xi/2]$ , weitere Reflexe bei  $(\xi, \Delta l) = (1.485, -0.03), (1.64, -0.04)$  und  $(1.793, -0.02)$  im Bereich  $\xi \xi \xi/2 + \Delta l$  bzw. an den entsprechenden Positionen  $(\xi, -\Delta l)$  im Bereich  $\xi \xi 2 - \xi/2 + \Delta l$  liegen aber deutlich neben den Geraden. In wieweit die Reflexe genau in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegen, konnte bei dem verwendeten Versuchsaufbau (keine Eulerwiege) nicht bestimmt werden.

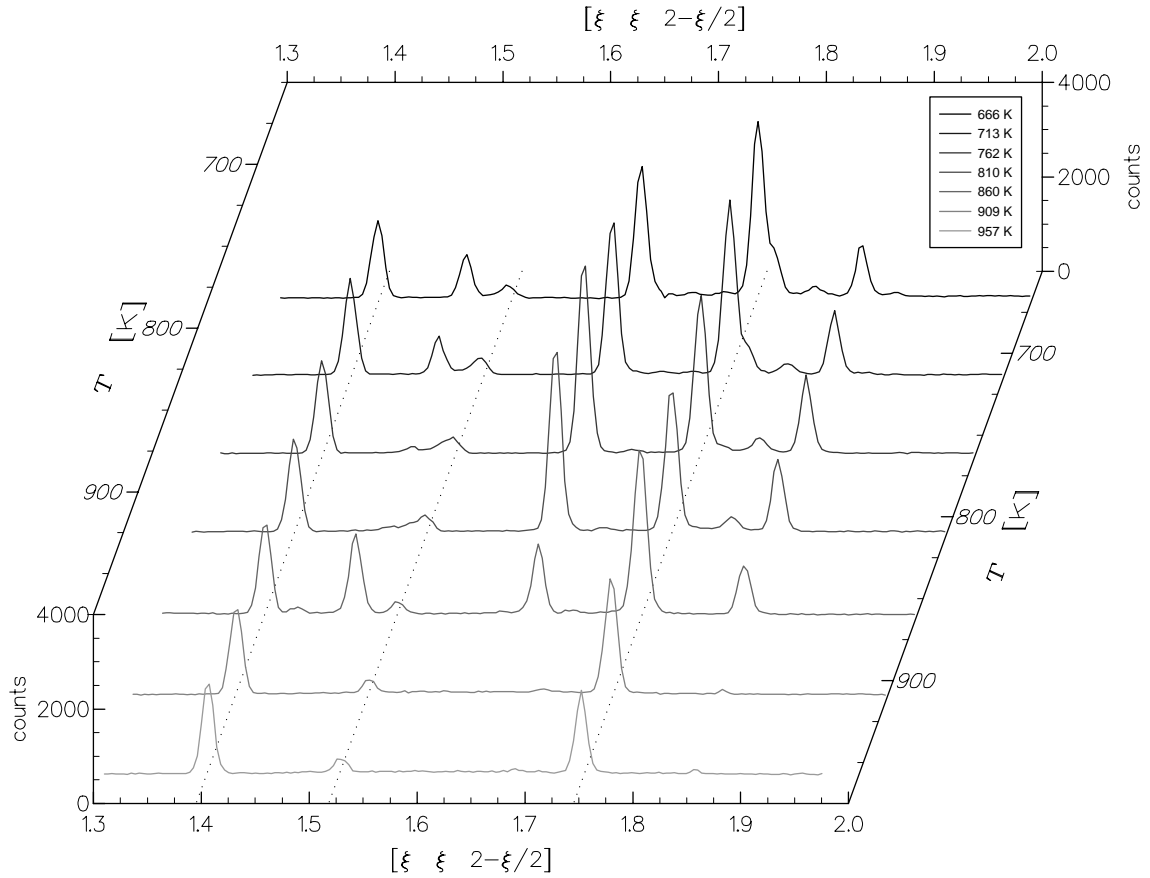
Um einen groben Überblick über die temperaturabhängige Entwicklung der Überstruktureflexe zu bekommen, wurde die Probe zunächst stufenweise in groben Temperaturschritten von 50 K erwärmt (Heizrate ca. 5 K/min) und jeweils die oben genannten Überstruktureflexe bei konstanter Temperatur gemessen (gesamte Meßzeit pro Temperaturstufe ca. 280 min, also mittlere Heizrate über das gesamte Experiment ca. 10.3 K/h), die Scan-Schrittweite betrug  $\delta\xi = 0.004$ . Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt, wobei die Temperaturabhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten berücksichtigt wurde (siehe Abschnitt 5.1.3).

Bereits hier ist zu erkennen, daß mehrere Phasenübergänge auftreten, bei denen die Überstruktureflexe nicht einfach nacheinander verschwinden, sondern auch wieder neue Reflexe auftreten. Oberhalb von 900 K sind dann alle Überstruktureflexe verschwunden.

Um ein detailliertes Bild der Veränderungen im Reflexmuster bei Temperaturerhöhung zu bekommen, wurde der interessante Temperaturbereich 750 K bis 950 K nun in Schritten von 10 K nochmals gemessen, allerdings nur die Bereiche, die aufgrund der Grobmessung als interessant anzusehen waren (wiederum stufenweise Erhöhung der Temperatur, Durchführung der Messungen bei konstanter Temperatur, mittlere Heizrate über das ge-



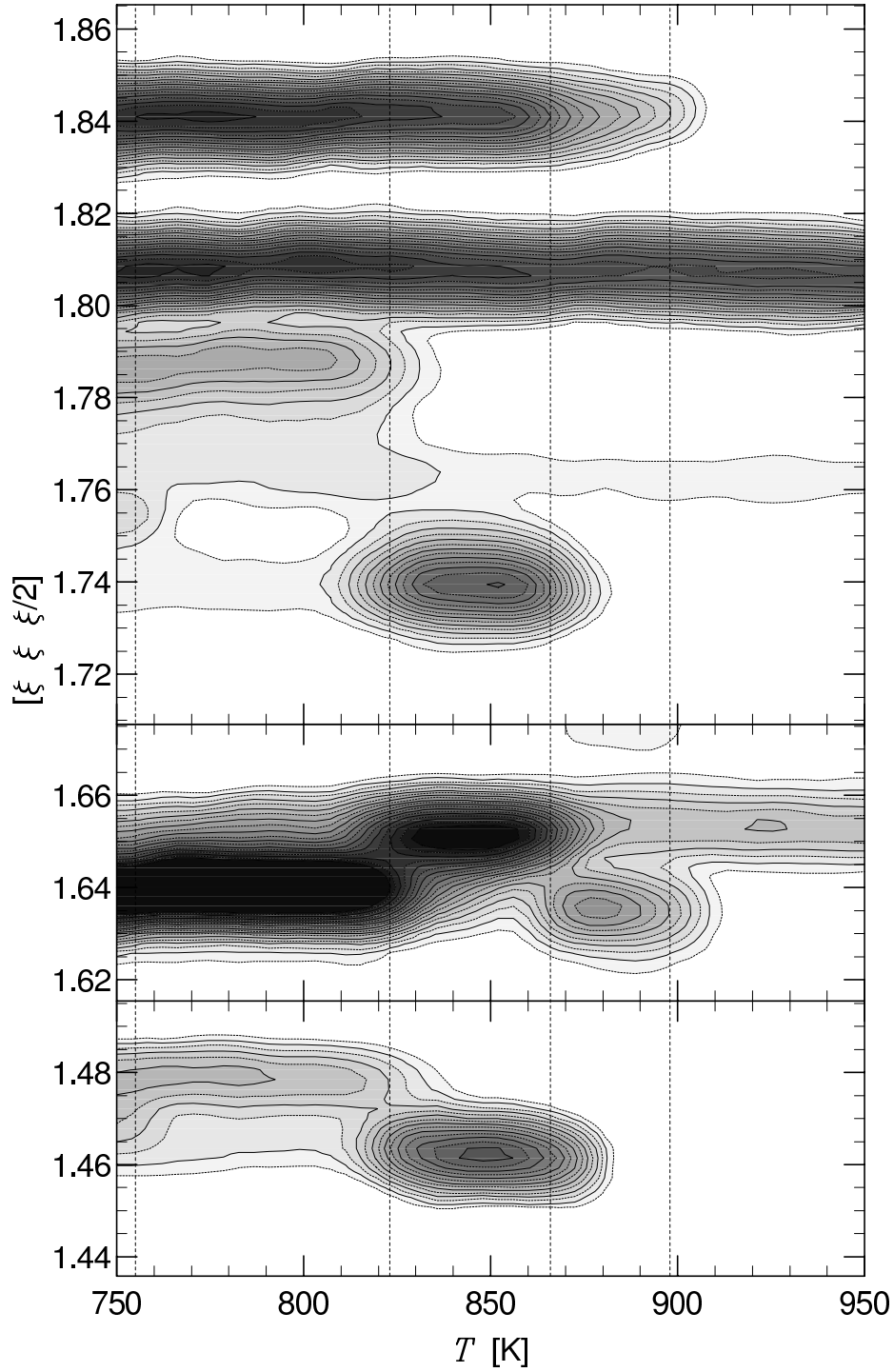
**Abbildung 5.2:**  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ -Scans beim Aufheizen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 50 K. Die gepunkteten Linien geben die Lagen der Debye-Scherrer-Ringe von Niob, Molybdän und Aluminium an.



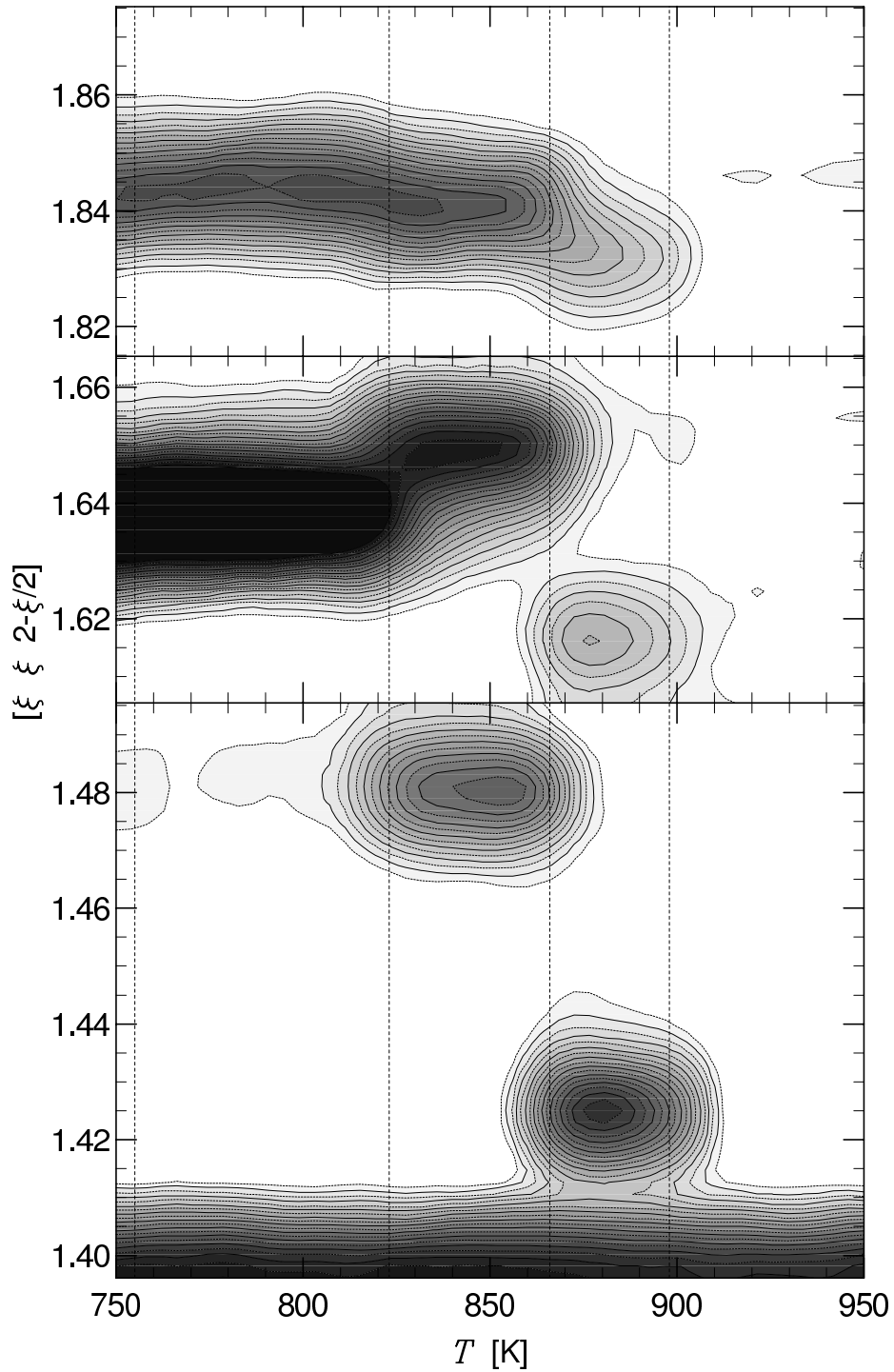
**Abbildung 5.3:**  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ -Scans beim Aufheizen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 50 K. Die gepunkteten Linien geben die Lagen der Debye-Scherrer-Ringe von Niob, Molybdän und Aluminium an.

samte Experiment ca. 8.0 K/h). Wie in den Abbildungen 5.4 und 5.5 zu erkennen ist, ändert sich das Reflexmuster stark in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Veränderungen treten jedoch im gesamten untersuchten Bereich des  $\mathbf{Q}$ -Raums stets gemeinsam bei bestimmten Temperaturen und innerhalb eines relativ engen Temperaturbereichs auf, so daß problemlos Phasenübergangstemperaturen mit einer Absolutgenauigkeit von ca.  $\pm 5$  K (Relativgenauigkeit ca.  $\pm 1$  K) angegeben werden können. Es sind vier Phasenübergänge bei 755 K, 823 K, 866 K und 898 K zu beobachten, die Bereiche dazwischen seien im folgenden mit B1, ..., B5 (B1:  $T < 755$  K, ..., B5:  $T > 898$  K) bezeichnet. Im Bereich B4, also zwischen 866 K und 898 K, nimmt die Intensität von zwei Reflexen bei  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.84$  und  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ ,  $\xi = 1.84$  zwar nahezu kontinuierlich ab, bevor diese bei 898 K verschwunden sind, aber auch diese beiden Phasenübergänge sind eindeutig zu erkennen, insbesondere an den Reflexen  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.635$  und  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ ,  $\xi = 1.425$  und  $\xi = 1.617$ . Bemerkenswert ist, daß oberhalb von 823 K die in der Bildunterschrift zu Abbildung 5.1 erwähnte Symmetrie der Reflexlagen bezüglich der Ebene  $l = 1$  verloren geht.

Um eine Hysterese im Temperaturverhalten erkennen zu können, wurden die gleichen



**Abbildung 5.4:** Konturdarstellung der  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ -Scans beim Aufheizen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 10 K. Bei  $\xi = 1.653$  und  $1.807$  liegen die Debye-Scherrer-Ringe von Molybdän und Aluminium. Die unterbrochenen Linien markieren die beobachteten Phasenübergänge bei 755 K, 823 K, 866 K und 898 K.



**Abbildung 5.5:** Konturdarstellung der  $[\xi \ \xi \ 2 - \xi/2]$ -Scans beim Aufheizen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 10 K. Am unteren Rand der Darstellung ist der Debye-Scherrer-Ring von Niob zu sehen. Die unterbrochenen Linien markieren die beobachteten Phasenübergänge bei 755 K, 823 K, 866 K und 898 K.

Bereiche nochmals bei Temperaturabsenkung in Schritten von 5 K gemessen, (mittlere Abkühlrate ca. 4.0 K/h), siehe Abbildungen 5.6 und 5.7. Auch hier sind wieder eindeutig vier Phasenübergänge zu erkennen und die Reflexmuster in den jeweiligen Phasen stimmen mit den entsprechenden bei Temperaturerhöhung gemessenen überein, sodaß davon ausgegangen werden kann, daß sich beim Abkühlen wieder die gleichen Phasen gebildet haben. Die Phasenübergangstemperaturen weichen aber zum Teil erheblich von den beim Aufheizen gemessenen Werten ab, wie die Gegenüberstellung in Tabelle 5.1 zeigt. In Anbetracht der niedrigen mittleren Temperaturänderungsraten beim Aufheiz- und beim Abkühlexperiment sowie der Temperaturmessung sehr nahe an der Probe (nach jeder Änderung der Temperatur wurde gewartet, bis sich diese am Ort des Proben-Thermoelements stabilisiert hatte) kann ausgeschlossen werden, daß diese Beobachtung durch eine verzögerte Einstellung der Proben temperatur verursacht wurde, es handelt sich vielmehr um Hysteresen der Phasenübergänge, wie sie bei rekonstruktiven Phasenübergängen häufig auftreten (siehe z.B. Tabelle 2-1 in [Rao78]).

Die beim Aufheizen beobachtete kontinuierliche Veränderung der Reflexe bei  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.84$  und  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ ,  $\xi = 1.84$  innerhalb des Bereichs B4 ist beim Abkühlen weitaus geringer, die Veränderungen sind hier deutlicher auf die Phasenübergänge konzentriert. Statt dessen sind nun die Reflexe  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.462$  und  $\xi = 1.737$  und  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ ,  $\xi = 1.48$  des Bereichs B3 in den Bereich B2 hinein verschmiert.

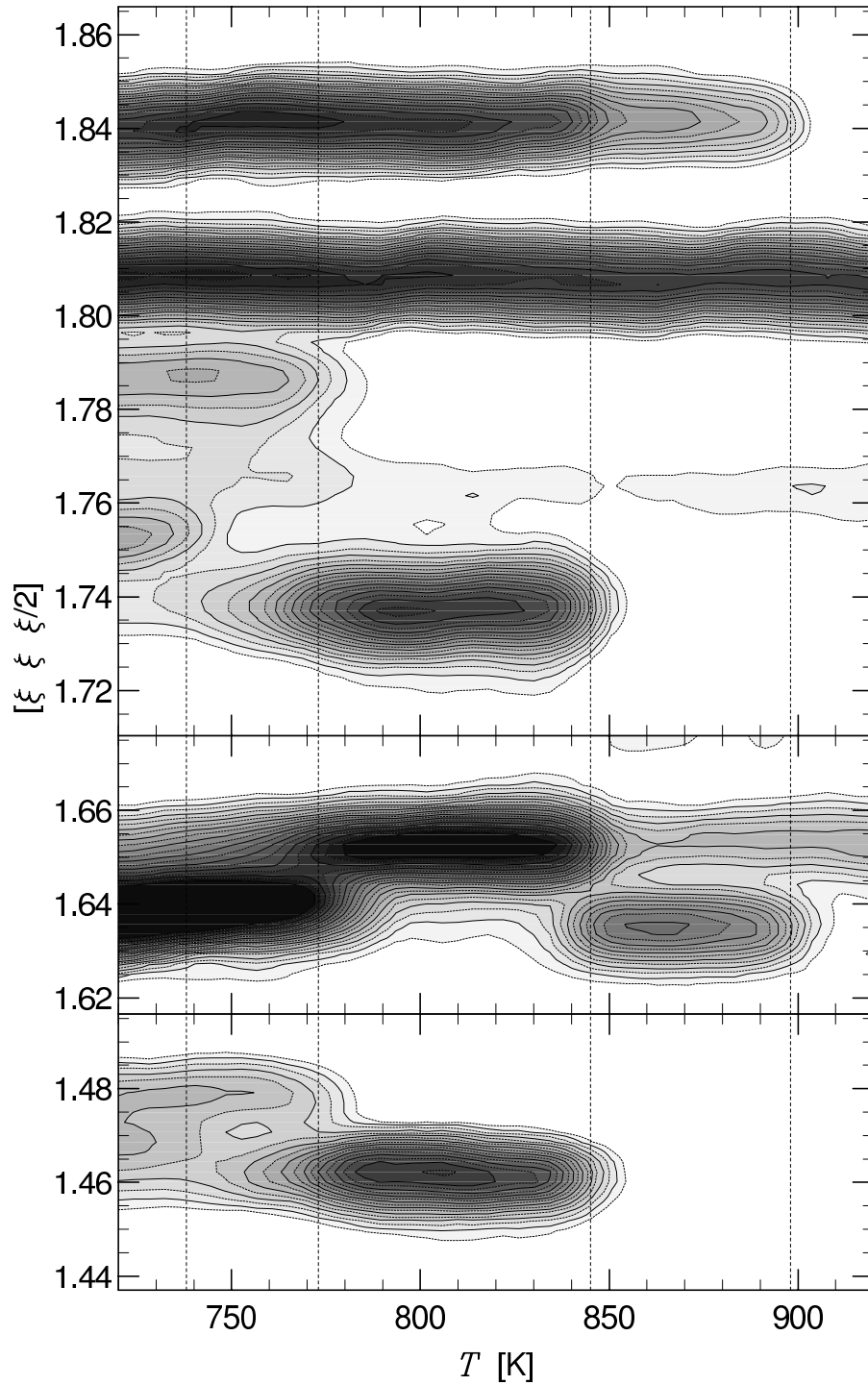
Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, daß bis zu einer Temperatur von ca. 898 K Überstrukturreflexe und damit geordnete Überstrukturen vorhanden sind, obwohl bereits bei 850 K auch diffuse Streuung zu sehen ist (siehe Abbildung 4.7. Bei jedem der Phasenübergänge zwischen den Bereichen B1 – B4 verändert sich die Ordnung der Leerstellen, wobei aber alle hierbei auftretenden Überstrukturen Gemeinsamkeiten aufweisen müssen, da die starken Überstrukturreflexe stets im gleichen Bereich des **Q**-Raums liegen, wie die hier und die in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Übersichtsmessungen zeigen. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 diskutiert wurde, handelt es sich offenbar um Überstrukturen mit großer Periodizität. Es ist also zu vermuten, daß bei den Phasenübergängen relativ kleine Veränderungen in den ausgedehnten Leerstellenordnungsmustern auftreten, bei denen wesentliche Grundcharakteristiken der Ordnung erhalten bleiben.

### 5.1.3 Temperaturabhängigkeit der Hauptstrukturreflexprofile

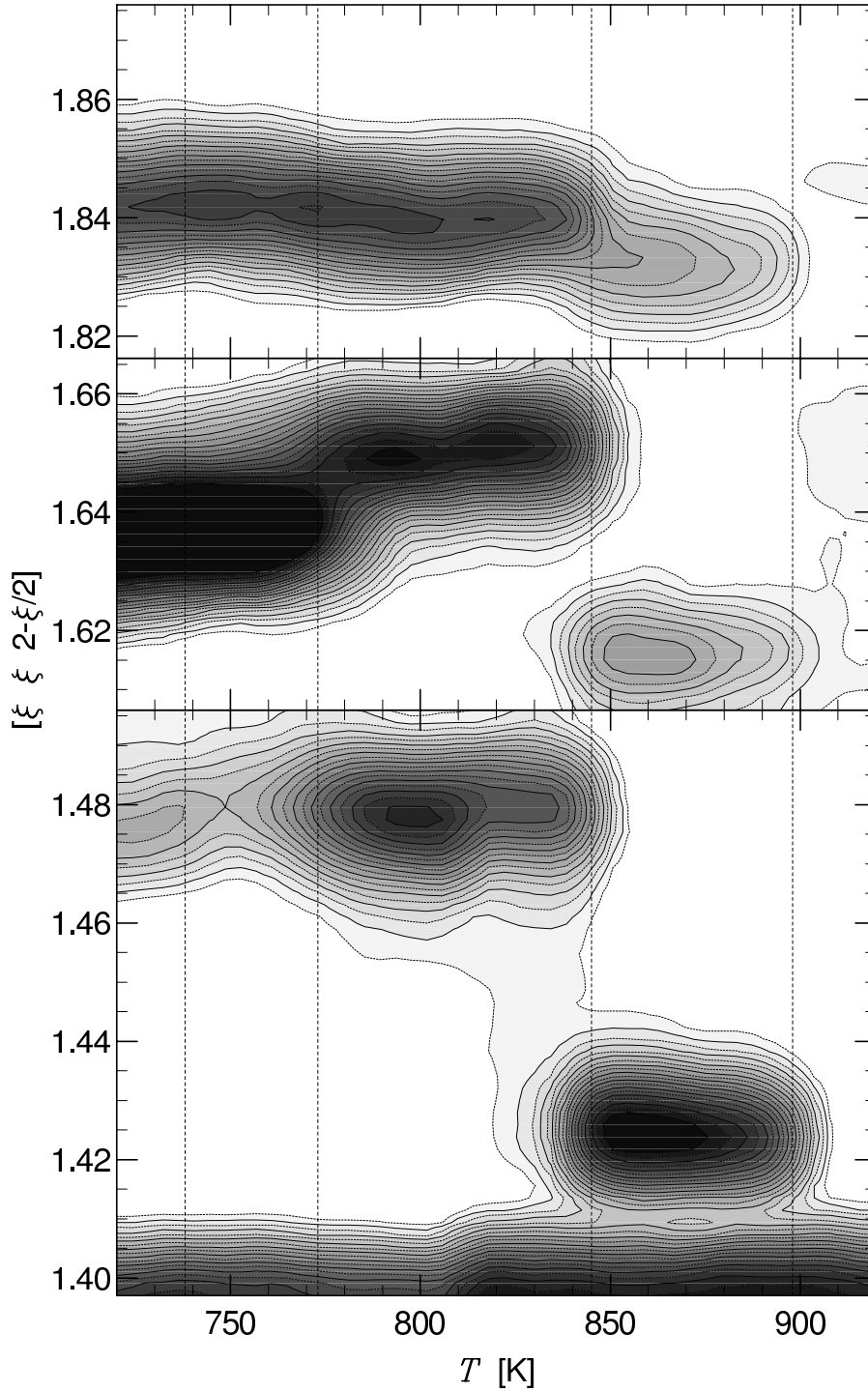
Um die thermische Ausdehnung des Gitters zu bestimmen und um zu untersuchen, ob die Hauptstrukturreflexe aufgespalten sind, wurden transversale und longitudinale Scans

**Tabelle 5.1:** Vergleich der beobachteten Phasenübergangstemperaturen  $T^\uparrow$  und  $T^\downarrow$  beim Aufheizen und beim Abkühlen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  ( $\bar{T} = (T^\uparrow + T^\downarrow)/2$ ,  $\Delta T = T^\uparrow - T^\downarrow$ ).

	$T^\uparrow$	$T^\downarrow$	$\bar{T}$	$\Delta T$
B1 – B2	755	738	746	17
B2 – B3	823	773	798	50
B3 – B4	866	845	855	21
B4 – B5	898	898	898	0



**Abbildung 5.6:** Konturdarstellung der  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ -Scans beim Abkühlen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 5 K. Bei  $\xi = 1.653$  und  $1.807$  liegen die Debye-Scherrer-Ringe von Molybdän und Aluminium. Die unterbrochenen Linien markieren die beobachteten Phasenübergänge bei 738 K, 773 K, 845 K und 898 K.

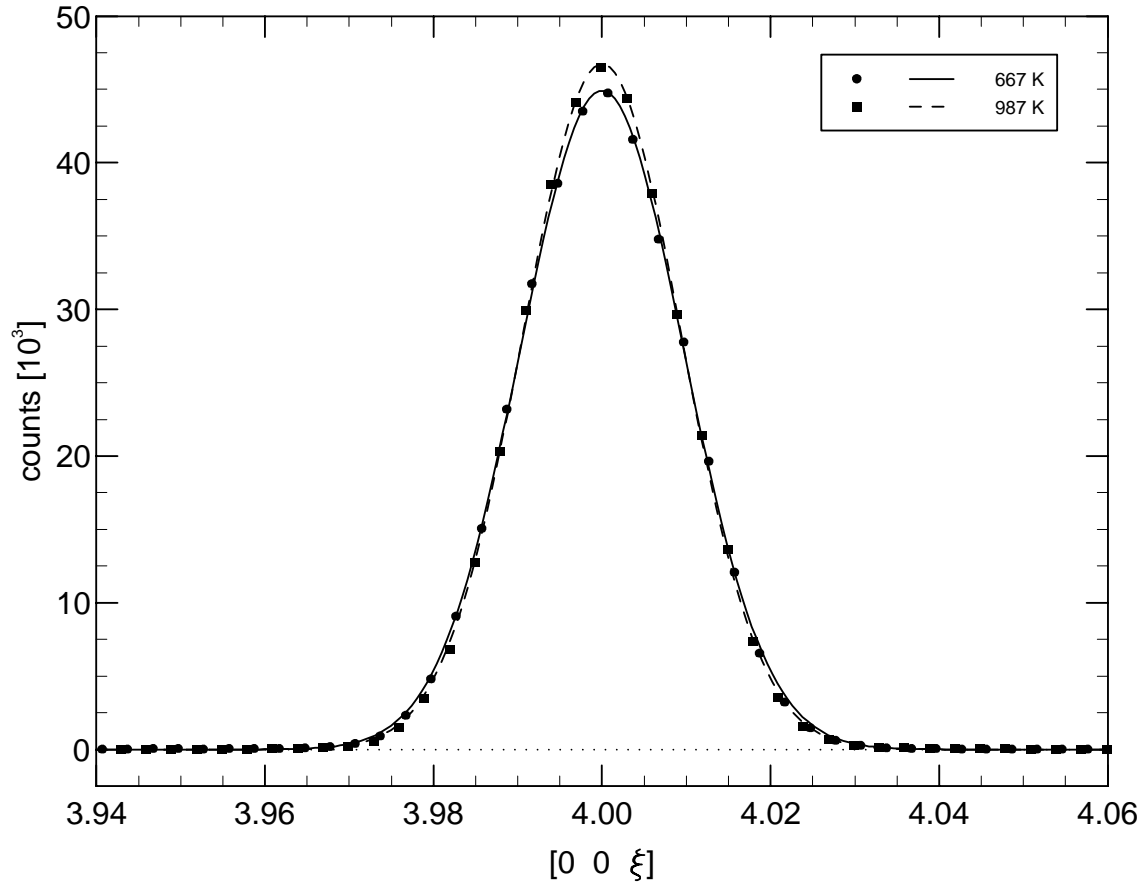


**Abbildung 5.7:** Konturdarstellung der  $[\xi \ \xi \ 2 - \xi/2]$ -Scans beim Abkühlen der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  in Schritten von 5 K. Am unteren Rand der Darstellung ist der Debye-Scherrer-Ring von Niob zu sehen. Die unterbrochenen Linien markieren die beobachteten Phasenübergänge bei 738 K, 773 K, 845 K und 898 K.



einiger ausgesuchter Hauptstruktureffexe bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Abbildung 5.8 zeigt longitudinale Scans des 004-Reflexes im Tieftemperaturbereich B1 sowie im Hochtemperaturbereich B5, bei der keine Überstruktureffexe mehr beobachtet wurden. Die Halbwertsbreiten (FWHM) beider Profile sind nahezu gleich und entsprechen der longitudinalen Auflösung des UNIDAS, sodaß hier keine Aufspaltung des Reflexes zu erkennen ist. Auch die integrale Intensität beider Profile stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Daß diese mit steigender Temperatur nicht entsprechend dem Debye-Waller-Faktor abnimmt, kann wahrscheinlich auf einen Intensitätsanstieg bei den Hauptstruktureffexen in Zusammenhang mit dem Verschwinden der Überstruktureffexe zurückgeführt werden. Zusätzlich sind aufgrund der Größe des Kristalls Extinktionseffekte bei tiefen Temperaturen nicht auszuschließen.



**Abbildung 5.8:** Longitudinale Scans des 004-Reflexes bei 667 K (Bereich B1) und bei 987 K (Bereich B5) an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ . Die Linien zeigen die Anpassungen einer Gaußfunktion an die Meßpunkte, die Halbwertsbreiten (FWHM) der Profile ( $0.026\ \text{\AA}^{-1}$  bei 667 K,  $0.025\ \text{\AA}^{-1}$  bei 987 K) entsprechen der longitudinalen Auflösung des UNIDAS. Die Integrale der Reflexe sind mit 617 und 620 nahezu gleich. Da diese Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten und des Ausdehnungskoeffizienten verwendet wurden, liegen beide Schwerpunkte exakt bei 4.000.

Diese beiden Messungen des 004-Reflexes wurden zur Bestimmung des linearen Ausdehnungskoeffizienten für die kubische Gitterkonstante zu  $\delta = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  und der auf Raumtemperatur extrapolierten Gitterkonstante zu  $a(295 \text{ K}) = 5.502 \pm 0.002 \text{ \AA}$  verwendet. Der Wert für  $\alpha$  weicht nur geringfügig von dem bei der Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  am SV28 ermittelten (siehe Abschnitt 3.4.1) ab.

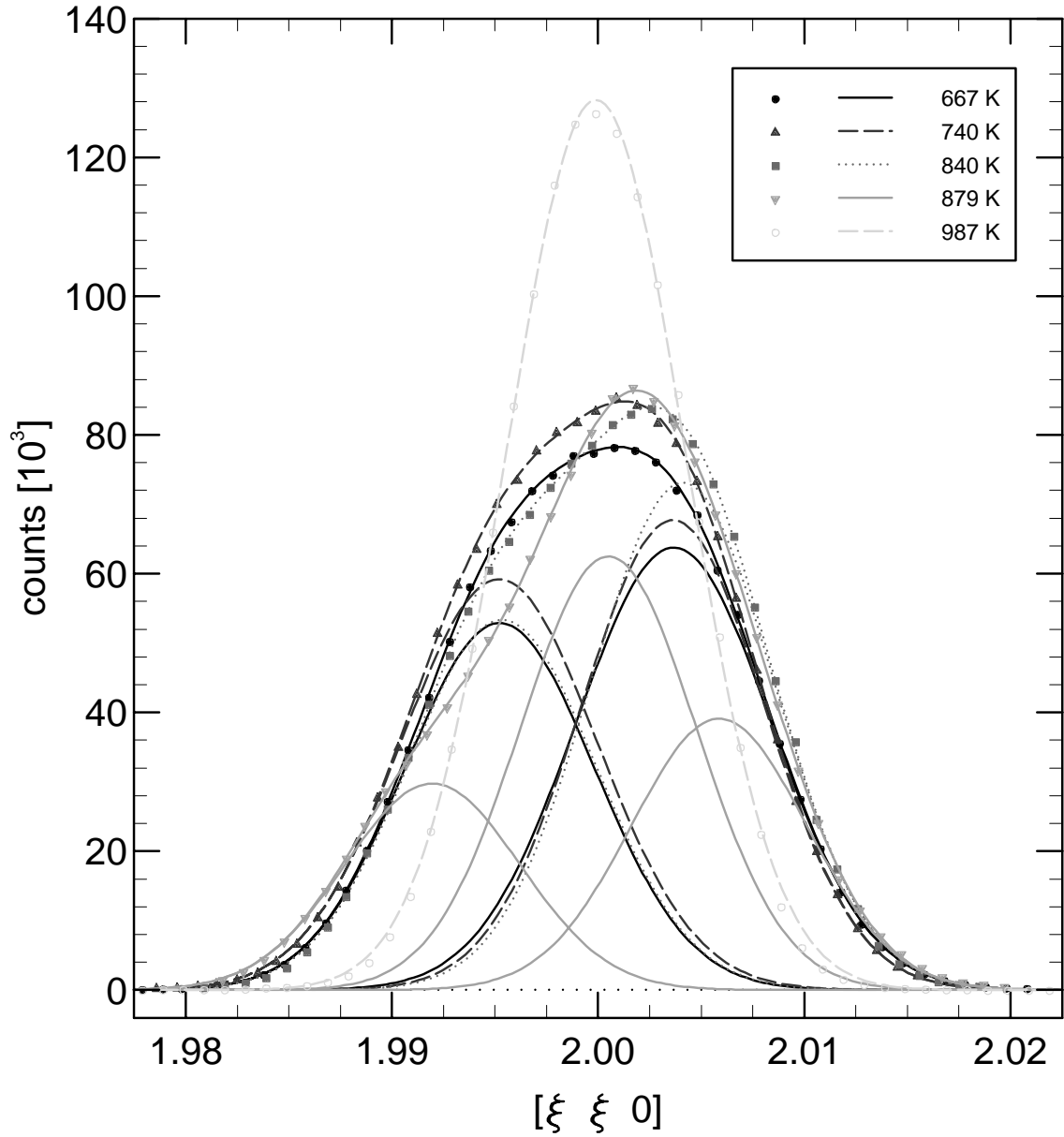
Ganz anders stellt sich die Situation beim 220-Reflex dar, dieser ist, wie Abbildung 5.9 zeigt, in den Bereichen B1 – B4 aufgespalten. Erst im überstrukturfreien Bereich B5 mit kubischer Symmetrie läßt sich die Profilform mit einer einzigen Gaußfunktion beschreiben, die Halbwertsbreite entspricht dann mit  $0.016 \text{ \AA}^{-1}$  wiederum der longitudinalen Auflösung des Spektrometers, die sich in Abhängigkeit vom Beugungswinkel ändert. Für die Bereiche B1 – B3 konnten die Profile mittels zweier Gaußkomponenten beschrieben werden, siehe Tabelle 5.2. Für den Bereich B4 ergab sich bei Verwendung zweier Komponenten eine Halbwertsbreite der dominanten Komponente, die deutlich über der spektrometerbedingten Halbwertsbreite lag, weshalb dieses Profil mit drei Gaußkomponenten angepaßt wurde. Die genauen Lagen und insbesondere die Intensitäten dieser Komponenten sind aber wegen der starken Korrelationen zwischen den Anpassungsparametern nicht sehr genau. Die in der Abbildung dargestellte Zerlegung wurde unter der Vorgabe gleicher Halbwertsbreiten für alle drei Komponenten erzeugt.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Aufspaltung durch verschiedene Zwillings- (oder Mehrlings-)individuen derselben Phase oder durch die Koexistenz von verschiedenen Phasen verursacht wird. Dies wird in Abschnitt 6 im Kontext mit den beobachteten temperaturabhängigen Veränderungen der Überstruktureflexe und mit den Ergebnissen kalorimetrischer Messungen [Rik83] erörtert.

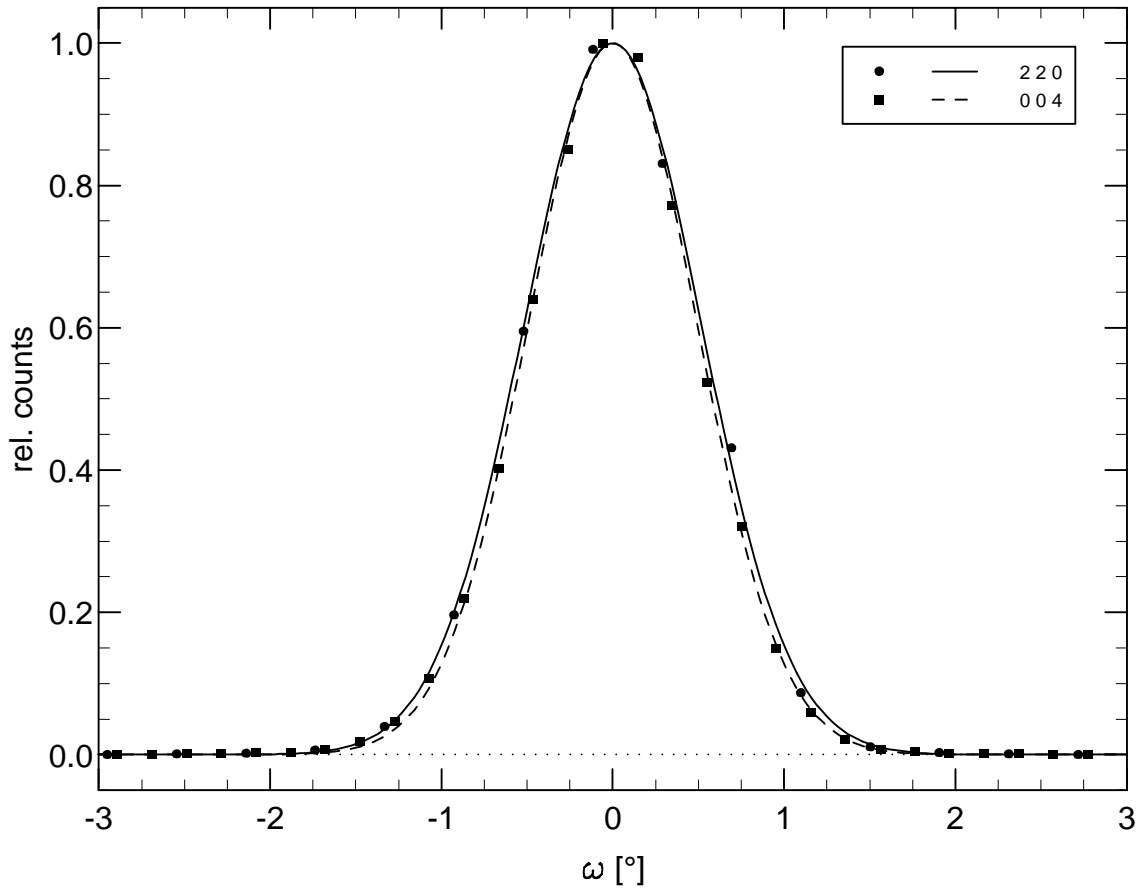
Abschließend zeigt Abbildung 5.10 Rockingkurven des 220- und des 004-Reflexes. Die

**Tabelle 5.2:** Parameter der Gaußanpassungen  $\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{(\xi-B_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$  an die longitudinalen Scans des 220-Reflexes bei der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  sowie die Halbwertsbreiten (FWHM)  $w_i = \sigma_i \cdot \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a}$ . Die Werte entsprechen der longitudinalen Auflösung des Neutronenspektrometers. Bei der Anpassung der drei Gaußkomponenten für B4 wurde  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$  vorgegeben.  $I$  gibt das Integral und  $S$  die Schwerpunktsposition der angepaßten Summenfunktion an.

Bereich	$T [\text{K}]$	$I$	$S$	$i$	$A_i [10^3]$	$B_i$	$\sigma_i$	$w_i [\text{\AA}^{-1}]$
B1	667	1361	1.9999	1	52.88	1.9952	0.0046	0.017
				2	63.77	2.0037	0.0047	0.018
B2	740	1456	1.9996	1	59.21	1.9952	0.0047	0.018
				2	67.72	2.0036	0.0044	0.017
B3	840	1425	2.0004	1	53.34	1.9953	0.0046	0.017
				2	73.09	2.0041	0.0044	0.017
B4	879	1399	2.0002	1	29.76	1.9920	0.0042	0.016
				2	62.50	2.0005	– ” –	– ” –
				3	39.10	2.0059	– ” –	– ” –
B5	987	1392	1.9999	1	128.30	1.9999	0.0043	0.016



**Abbildung 5.9:** Longitudinale Scans des 220-Reflexes bei 667 K (Bereich B1), 740 K (B2), 840 K (B3), 879 K (B4) und 987 K (B5) an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$ . Nur das in Bereich B5 gemessene Profil kann mit einer Gaußfunktion beschrieben werden, für die in den Bereichen B1 – B3 gemessenen Profile sind die Summen zweier, in B4 dreier Gaußfunktionen erforderlich. Die Linien zeigen die einzelnen Gaußkomponenten sowie die Summenfunktion. Die Komponentenzерlegung des Profils in B4 ist nicht sehr genau (siehe Text).



**Abbildung 5.10:** Rockingkurven des 220- und des 004-Reflexes, gemessen in der Tieftemperaturphase bei 667 K an der Probe  $\text{CeO}_{1.800}$  (Drehachse:  $[1\bar{1}0]$ -Richtung). Die Halbwertsbreiten sind mit  $1.22^\circ$  und  $1.16^\circ$  weitaus größer als die Spektrometerauflösung von ca.  $0.15^\circ$  und sind deshalb durch die Mosaikbreite des Probenkristalls bestimmt.

Halbwertsbreiten beider Profile sind nahezu gleich und betragen  $1.2^\circ$ . Da die Auflösung des Spektrometers bei der verwendeten Konfiguration ca.  $0.15^\circ$  beträgt, sind diese Profilbreiten durch die Mosaikbreite des Probenkristalls bestimmt. Wegen dieser schlechten Kristallqualität sind hier keine Reflexaufspaltungen aufgrund der Zwillingsbildung beobachtbar.

## 5.2 Messungen an der Probe $\text{CeO}_{1.765}$

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand zum einen darin, die Anzahl der Phasenübergänge und die zugehörigen Übergangstemperaturen zu bestimmen sowie die Veränderungen ausgewählter Überstrukturefflexe zu beobachten, zum anderen sollten die Aufspaltungen der Hauptstrukturefflexe in den einzelnen Phasen untersucht werden.

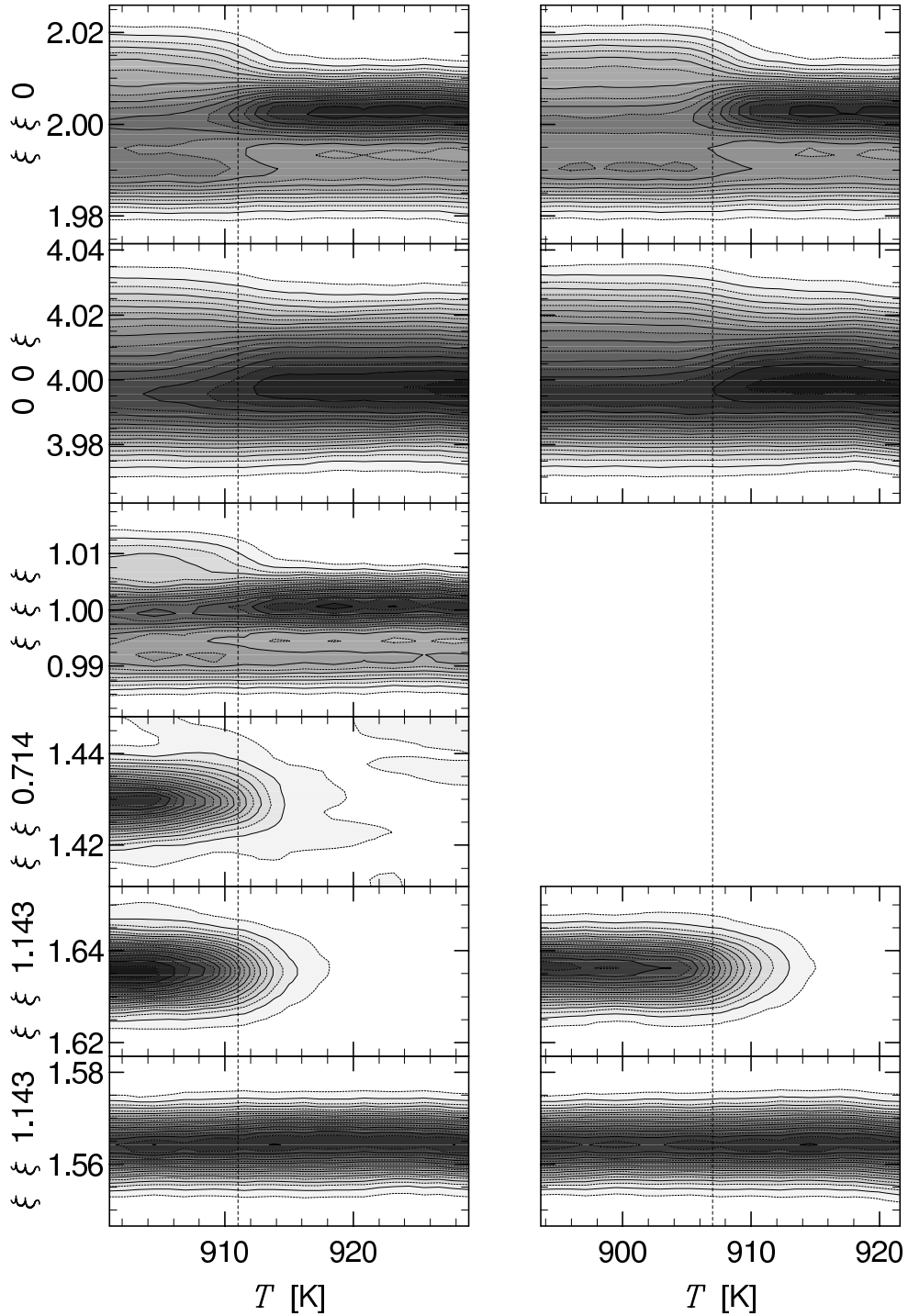
Wie am DNS konnten auch am UNIDAS die Überstrukturefflexe von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , die in der Schicht  $\frac{1}{7} = 0.143$  der  $[1\bar{1}0]$ -Zone lagen, aufgrund der Vertikaldivergenz innerhalb der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene gemessen werden, sodaß eine Verkipfung der Probe nicht erforderlich war.

Um grob die Lage von Phasenübergängen zu bestimmen, wurden beginnend bei einer Temperatur von 600 K in Schritten von 40 K longitudinale Scans der Hauptstrukturefflexe 004 und 220 sowie Scans in  $\xi\xi 0$ -Richtung über den zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Überstrukturefflex bei  $\xi\xi\zeta$ ,  $(\xi, \zeta) \approx (1.56, 1.143) \approx (\frac{11}{7}, \frac{8}{7})$  (es handelt sich hierbei um den Reflex  $\bar{1}30$ , der aufgrund der rhomboedrischen Verzerrung von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  etwas verschoben ist) und über einen nahegelegenen Überstrukturefflex bei  $(\xi, \zeta) \approx (1.64, 1.143)$ , der nicht zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehört, gemessen (vergleiche Abbildung 4.12). Bei 600 K zeigten die Profile beider Hauptstrukturefflexe deutliche Reflexaufspaltungen, die sich im Temperaturbereich zwischen 880 K und 920 K drastisch veränderten. Im gleichen Temperaturbereich verschwand der nicht zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörende Reflex. Der Phasenübergang von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  in die ungeordnete Hochtemperaturphase konnte bis zu der Maximaltemperatur von 1064 K, die in dem zur Verfügung stehenden Ofen erreichbar war, nicht beobachtet werden. Diese Phasenübergangstemperatur wurde bei der Hochtemperaturmessung am SV28 an der Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  zu 1072 K bei Temperaturerhöhung und zu 1065 K bei Temperaturabsenkung bestimmt (siehe Abschnitt 3.4.1).

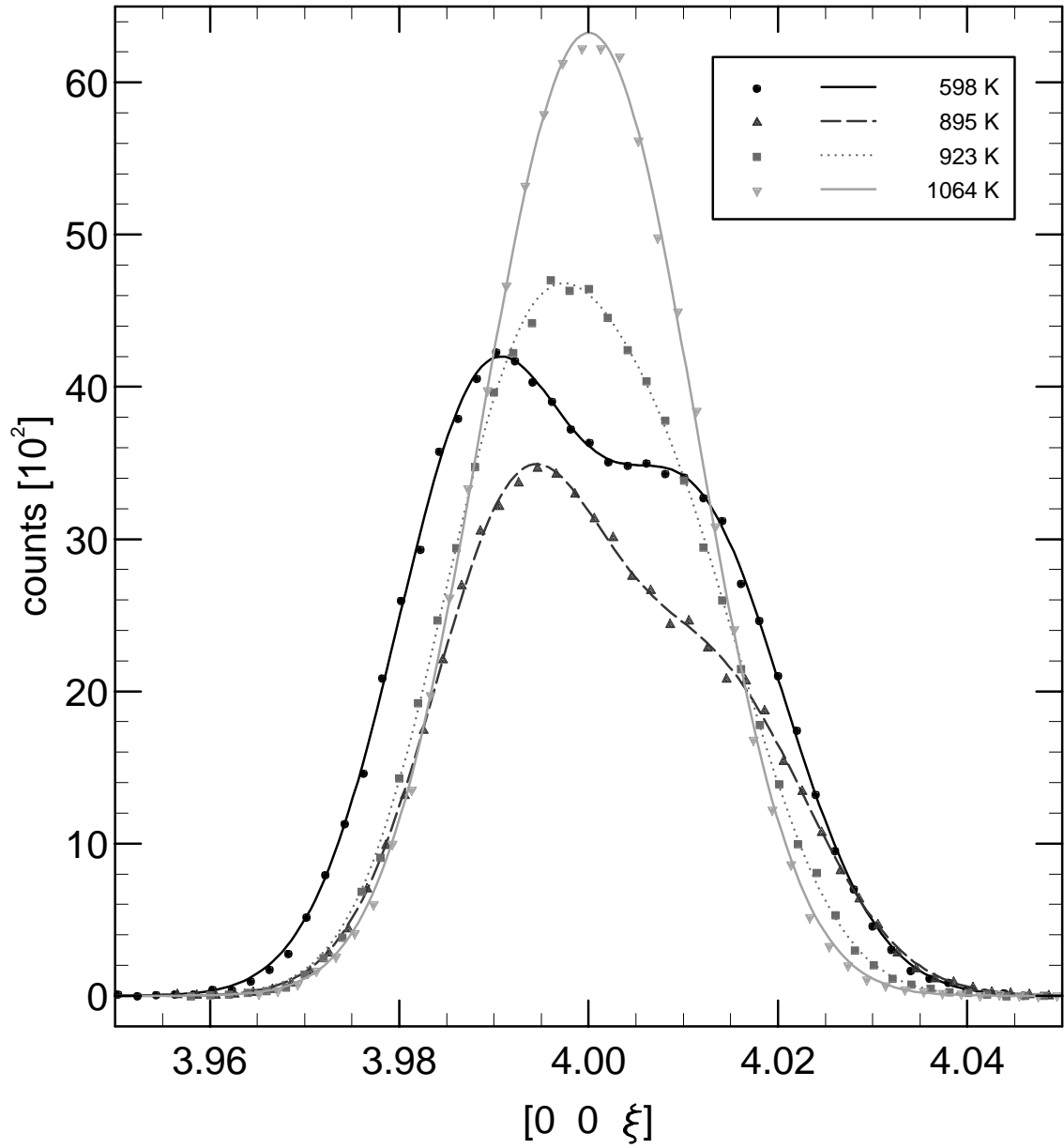
Zur genauen Bestimmung der Temperatur des ersten Phasenübergangs wurden in dem interessanten Temperaturbereich um 900 K die Profile obiger Reflexe sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei Temperaturabsenkung in Schritten von jeweils 5 K gemessen. Bei Temperaturerhöhung wurden zusätzlich die Profile des Hauptstrukturefflexes 111 und eines weiteren nicht zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Überstrukturefflexes bei  $(\xi, \zeta) \approx (1.43, 0.714)$  gemessen. Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse. Der Phasenübergang liegt beim Aufheizen bei 911 K und beim Abkühlen bei 907 K (mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 5$  K absolut und ca.  $\pm 1$  K relativ), es trat also eine Hysterese von ca. 4 K auf. Die Bereiche unter- und oberhalb dieses Phasenübergangs werden im folgenden mit B1 und B2 bezeichnet.

Beim Phasenübergang verändern sich die Profile der drei Hauptstrukturefflexe erheblich und die nicht zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Überstrukturefflexe verschwinden. Der Überstrukturefflex von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zeigt keinerlei Veränderungen. Eine detaillierte Untersuchung der Hauptstrukturefflexprofile ist in den folgenden Abbildungen 5.12 bis 5.18 dargestellt.

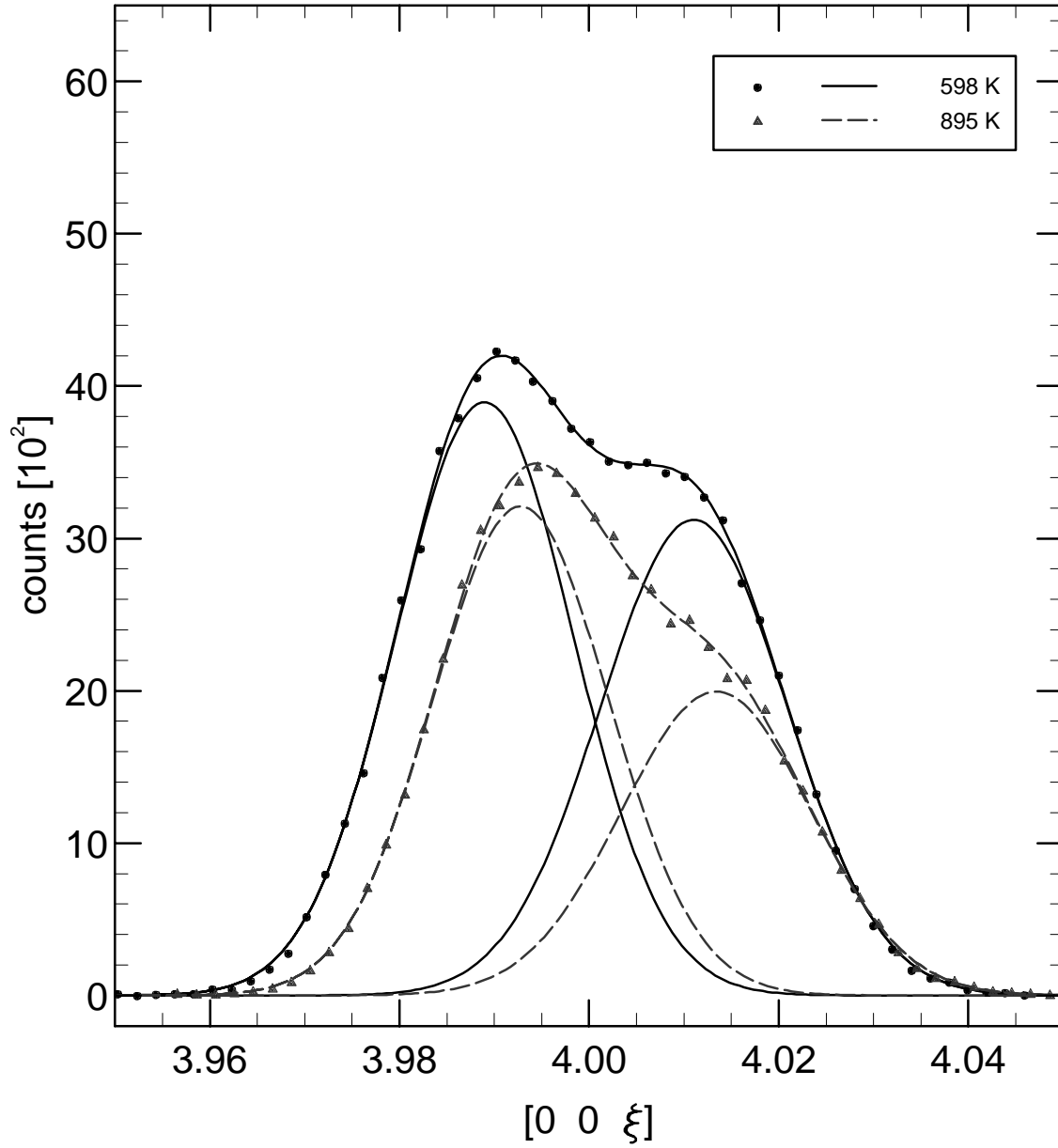
Der 004-Reflex ist unterhalb des Phasenübergangs deutlich in zwei Komponenten aufgespalten (Abbildung 5.13), aber auch oberhalb des Phasenübergangs sind zur Beschreibung der Profile zwei Komponenten erforderlich (Abbildung 5.14). Bei der Verwendung nur einer Komponente ergaben sich signifikant vergrößerte Werte für die Halbwertsbreiten, bei 923 K ist überdies deutlich eine Asymmetrie des Reflexprofils erkennbar. Mit steigender Temperatur verringert sich der Schwerpunktsabstand der beiden Komponenten. Die beiden Profile unterhalb des Phasenübergangs (bei 598 K und 895 K) unterscheiden sich ebenfalls erheblich. Wie eine Analyse der Profile bei dazwischenliegenden Meßtemperaturen zeigte, verläuft diese Veränderung kontinuierlich. In Tabelle 5.3 sind die Parameter



**Abbildung 5.11:** Konturdarstellung der longitudinalen Scans über die Hauptstruktureffekte 220, 004 und 111 sowie der Scans in  $\xi\xi0$ -Richtung über die Überstruktureffekte bei  $\xi\xi\xi$ ,  $(\xi, \zeta) \approx (1.56, 1.143)$ ,  $(1.64, 1.143)$  und  $(1.43, 0.714)$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$ . Links: bei Erhöhung, rechts: bei Absenkung der Temperatur. Die unterbrochenen Linien markieren die Lage des Phasenübergangs bei ca. 911 K (Aufheizen) bzw. 907 K (Abkühlen). Die Skalierung der Graustufen ist bei jeder Teildarstellung auf die jeweilige Maximalzählrate normiert.

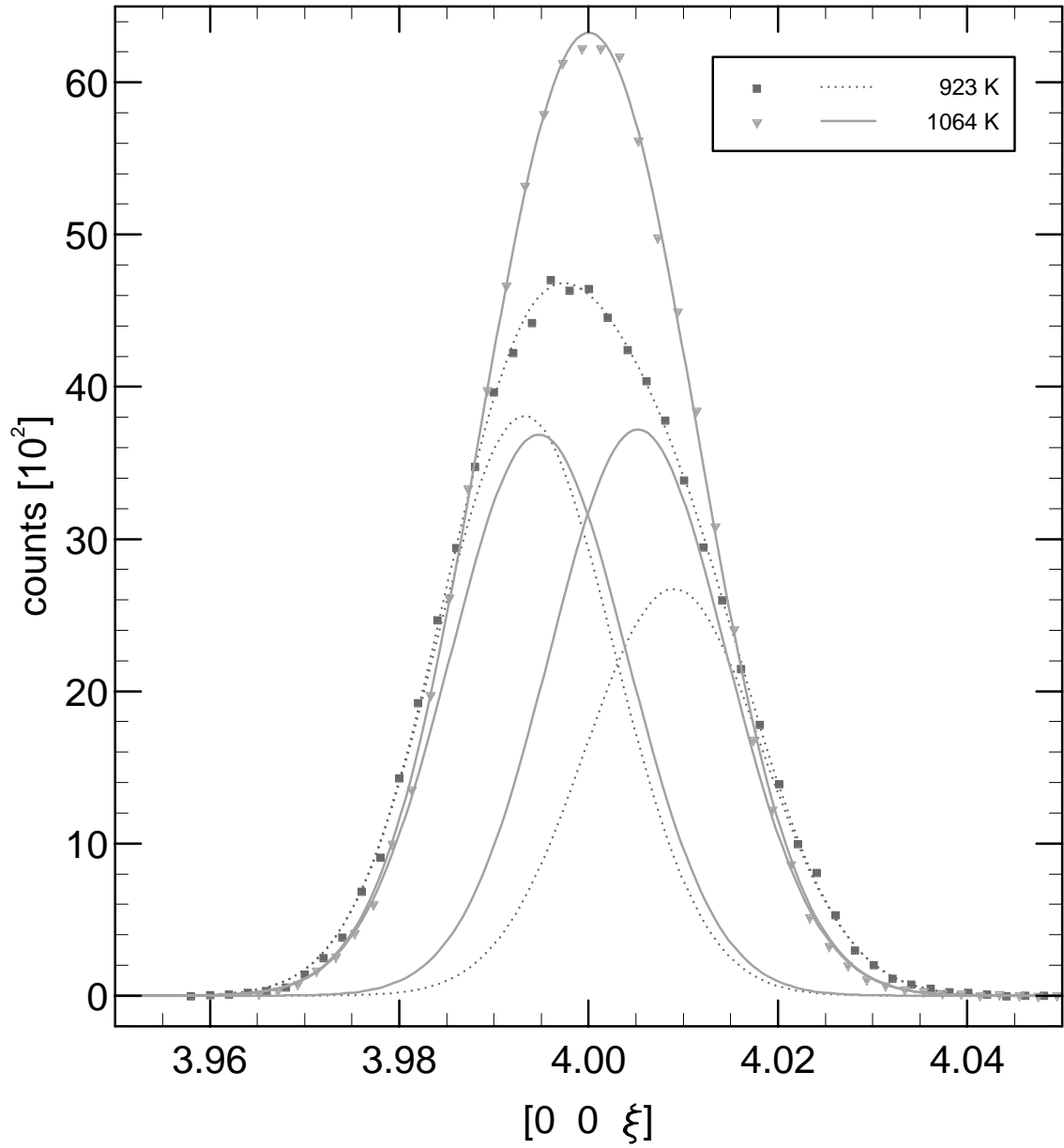


**Abbildung 5.12:** Longitudinale Scans des 004-Reflexes, gemessen bei 598 K, 895 K, 923 K und 1064 K an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$ . Die Linien zeigen die Summen jeweils zweier angepaßter Gaußfunktionen, siehe hierzu die Abbildungen 5.13 und 5.14.



**Abbildung 5.13:** Longitudinale Scans des 004-Reflexes, gemessen an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 598 K und 895 K, also unterhalb des Phasenübergangs. Dargestellt sind jeweils die beiden Gaußkomponenten sowie ihre Summenfunktion, die zur Beschreibung der Reflexprofile verwendet wurde. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.





**Abbildung 5.14:** Longitudinale Scans des 004-Reflexes, gemessen an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 923 K und 1064 K, also oberhalb des Phasenübergangs. Auch hier waren jeweils zwei Gaußkomponenten zur Beschreibung der Reflexprofile erforderlich. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

**Tabelle 5.3:** Parameter der Gaußanpassungen  $\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{(\xi-B_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$  an die longitudinalen Scans des 004-Reflexes bei der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  sowie die Halbwertsbreiten (FWHM)  $w_i = \sigma_i \cdot \sqrt{8 \ln 2} \cdot \frac{2\pi}{a}$ . Die Werte entsprechen der longitudinalen Auflösung des Neutronenspektrometers. Bei 923 K wurde die Nebenbedingung  $\sigma_1 = \sigma_2$  vorgegeben, bei 1064 K wurde der bei 923 K ermittelte Wert für  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  fest vorgegeben.  $I$  gibt das Integral und  $S$  die Schwerpunktsposition der angepaßten Summenfunktion an. Unterhalb des Phasenübergangs nimmt die integrale Intensität mit steigender Temperatur entsprechend dem Debye-Waller-Faktor ab, oberhalb davon ist sie aufgrund der Konzentration der Streuintensität auf die Hauptstruktureflektre (ein Teil der Überstruktureflektre ist verschwunden) erhöht.

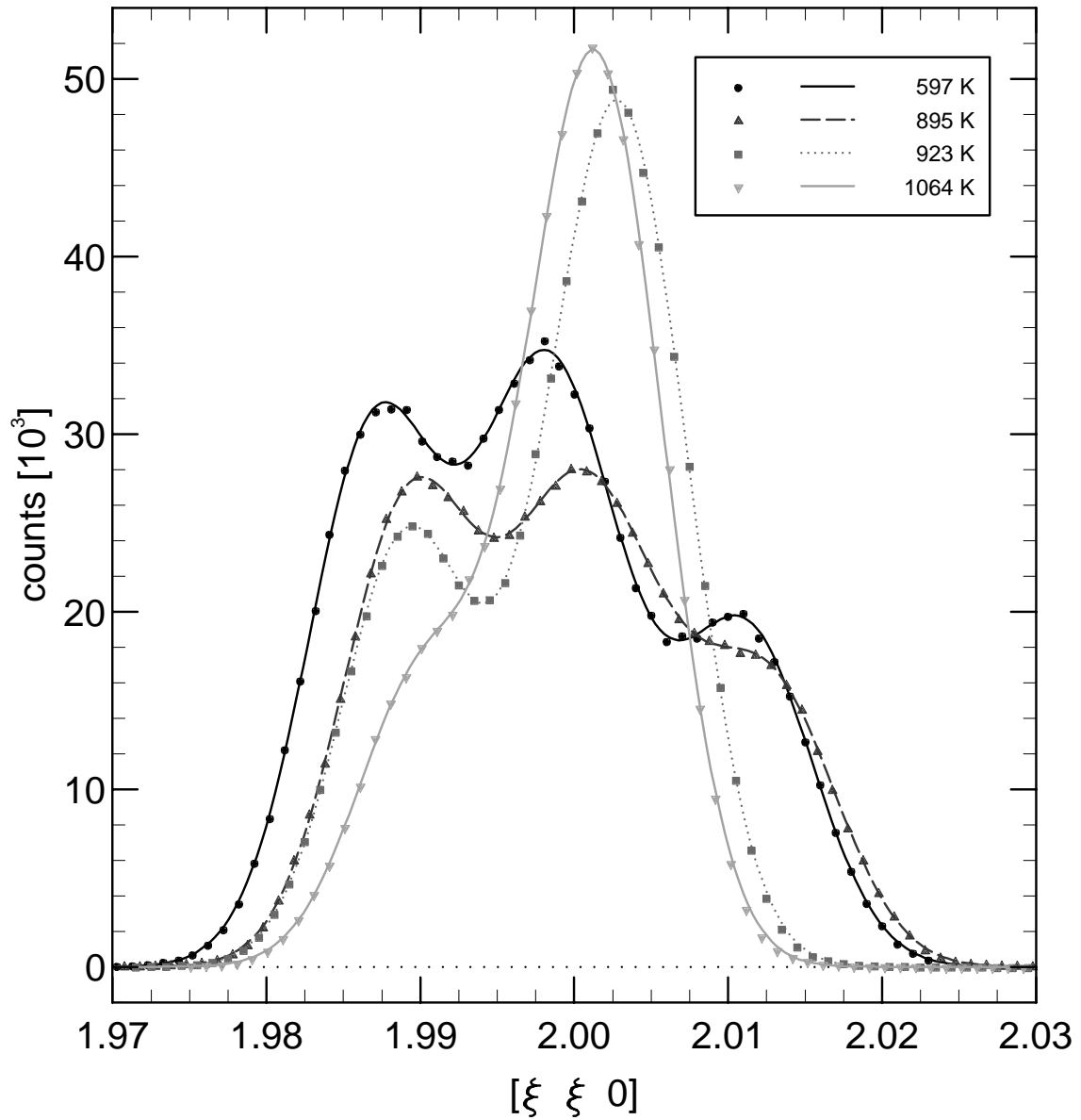
Bereich	$T$ [K]	$I$	$S$	$i$	$A_i$ [ $10^2$ ]	$B_i$	$\sigma_i$	$w_i$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
B1	598	168.5	3.9991	1	38.95	3.9890	0.0094	0.025
				2	31.22	4.0110	0.0099	0.026
B1	680	156.4	3.9998	1	35.81	3.9896	0.0093	0.025
				2	29.38	4.0115	0.0099	0.026
B1	760	136.6	4.0009	1	31.11	3.9906	0.0091	0.024
				2	25.99	4.0122	0.0100	0.027
B1	840	130.0	4.0015	1	31.14	3.9917	0.0091	0.024
				2	23.86	4.0132	0.0098	0.026
B1	895	124.6	4.0011	1	32.11	3.9928	0.0093	0.025
				2	19.95	4.0134	0.0100	0.027
B2	923	151.6	3.9997	1	38.08	3.9932	0.0093	0.025
				2	26.72	4.0090	–"–	–"–
B2	1064	173.2	4.0000	1	36.86	3.9947	–"–	–"–
				2	37.19	4.0052	–"–	–"–

der Anpassungen zusammengestellt.

Die Messungen am 004-Reflex wurden auch zur genauen Bestimmung der Gitterkonstante verwendet. Aufgrund der komplizierten Profilform und deren temperaturabhängiger Veränderungen konnte der Ausdehnungskoeffizient jedoch nicht zuverlässig bestimmt werden, es wurde deshalb der bei  $\text{CeO}_{1.800}$  bestimmte Wert  $\delta = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  verwendet. Somit ergab sich auf Raumtemperatur extrapoliert ein Wert von  $a(295 \text{ K}) = 5.517 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

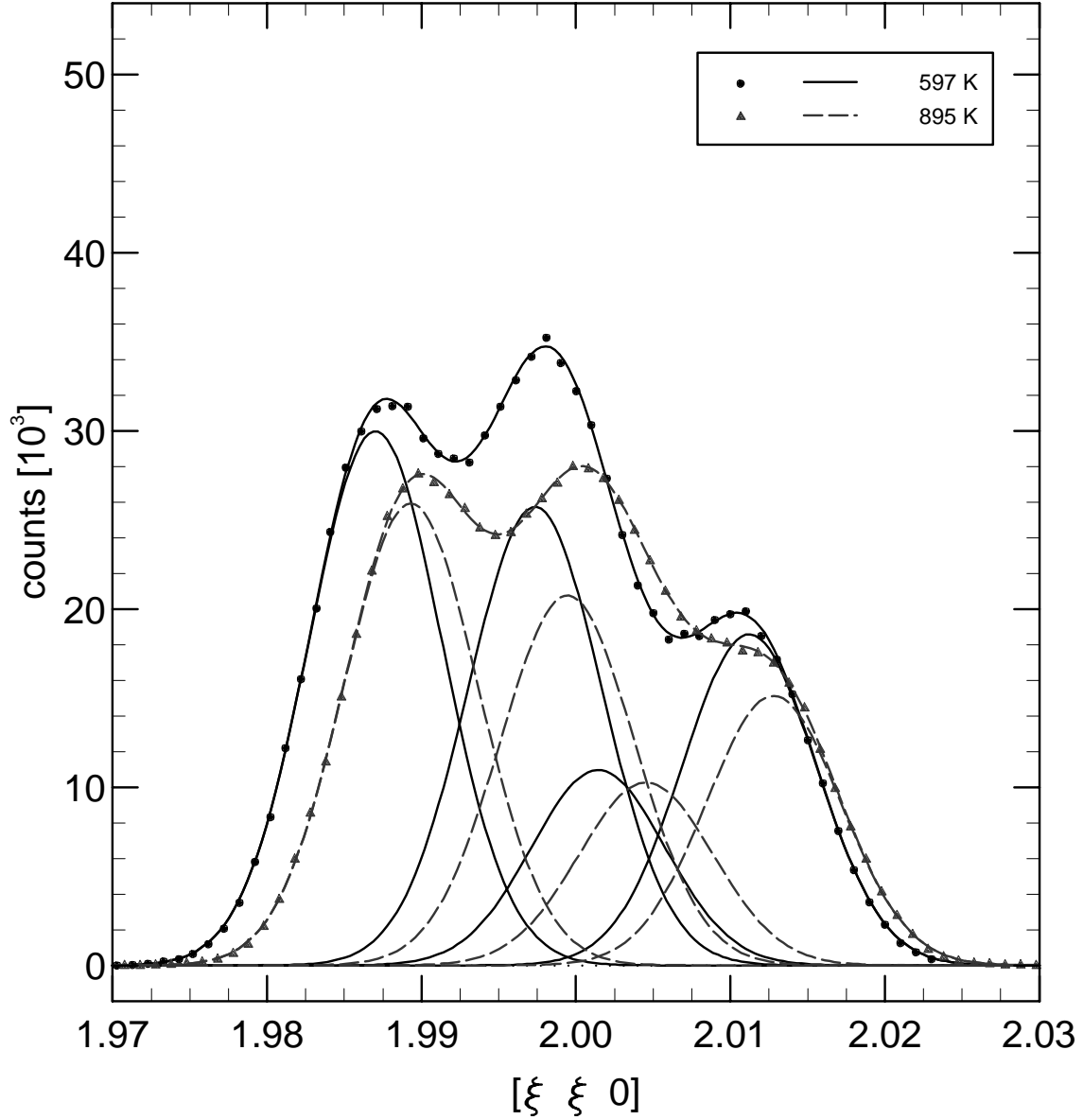
Der 220-Reflex ist unterhalb des Phasenübergangs in vier und oberhalb davon in drei Komponenten aufgespalten, wie in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt ist. Die Reflexprofile lassen augenscheinlich zwar nur drei bzw. zwei Komponenten erkennen, bei entsprechenden Anpassungsversuchen zeigten aber die Halbwertsbreiten der Komponenten eindeutig, daß jeweils eine weitere Komponente im Profil enthalten sein muß. Auch hier ist wieder eine kontinuierliche Veränderung der Profile unterhalb des Phasenübergangs zu beobachten. Die Parameter der Anpassungen sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Abbildung 5.18 zeigt zwei Scans des 111-Reflexes, einer unter- und einer oberhalb des Phasenübergangs. Das Reflexprofil unterhalb des Phasenübergangs enthält offensichtlich drei Komponenten, bei dem oberhalb des Phasenübergangs gemessenen Profil sind hinge-

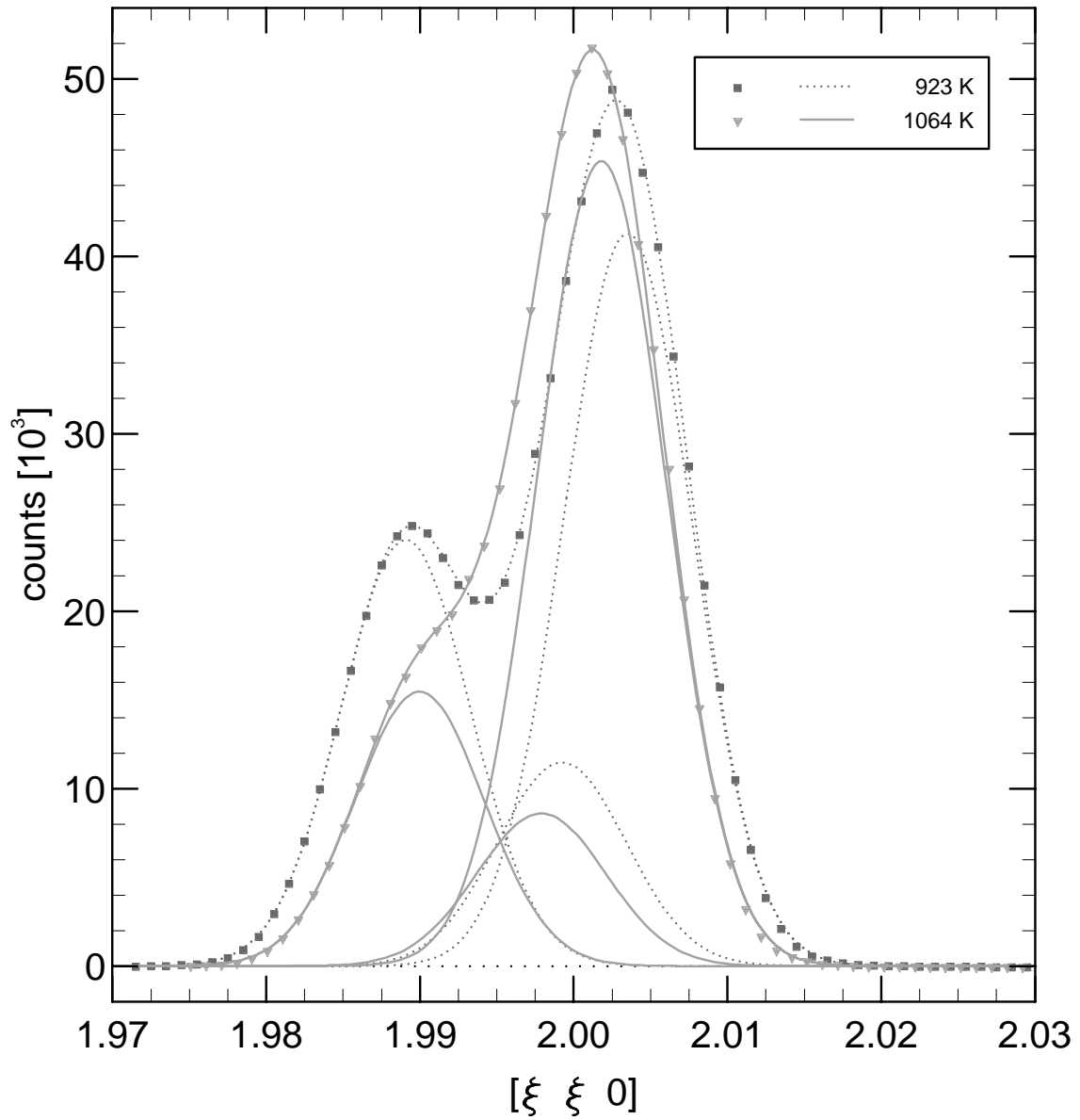


**Abbildung 5.15:** Longitudinale Scans des 220-Reflexes, gemessen bei 597 K, 895 K, 923 K und 1064 K an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$ . Die Linien zeigen die Summen von jeweils vier bzw. drei angepaßten Gaußfunktionen für die Profile unterhalb bzw. oberhalb des Phasenübergangs, siehe hierzu die Abbildungen 5.16 und 5.17.

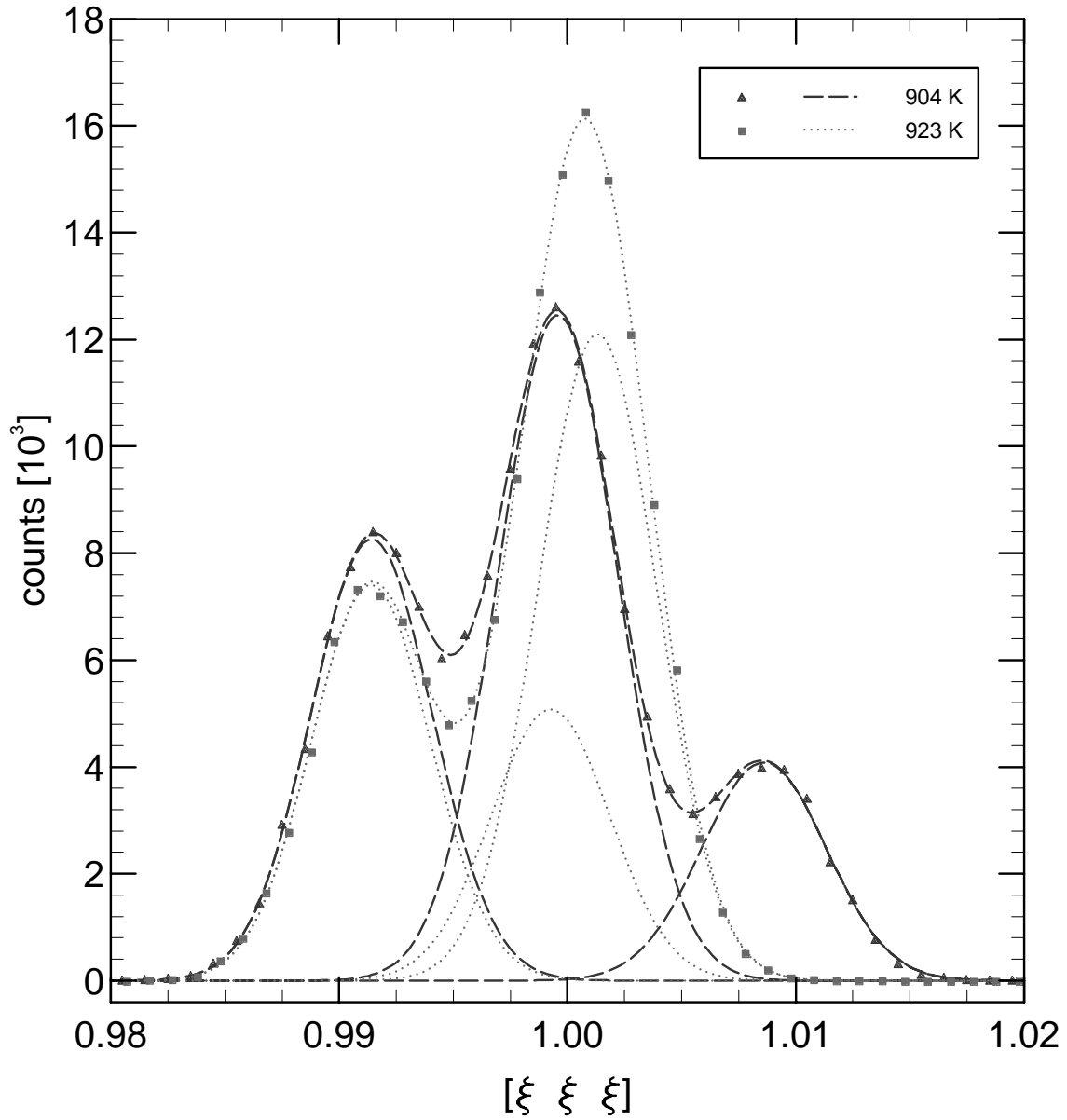
gen nur zwei Komponenten sichtbar. Eine entsprechende Anpassung liefert auch nur eine geringfügige Verbreiterung für die dominante Komponente, dennoch wurde auch dieses Profil schließlich mit drei Komponenten angepaßt. Der eigentliche Grund hierfür wird in Abschnitt 6 deutlich. Tabelle 5.5 zeigt die bei den Anpassungen verwendeten Parameter.



**Abbildung 5.16:** Longitudinale Scans des 220 -Reflexes, gemessen an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 597 K und 895 K, also unterhalb des Phasenübergangs. Dargestellt sind jeweils die vier Gaußkomponenten sowie ihre Summenfunktion, die zur Beschreibung der Reflexprofile verwendet wurde. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.



**Abbildung 5.17:** Longitudinale Scans des 220-Reflexes, gemessen an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$  bei 923 K und 1064 K, also oberhalb des Phasenübergangs. Hier waren jeweils drei Gauß-komponenten zur Beschreibung der Reflexprofile erforderlich. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.



**Abbildung 5.18:** Longitudinale Scans des 111-Reflexes, gemessen bei 904 K und 923 K an der Probe  $\text{CeO}_{1.765}$ , also unter- und oberhalb des Phasenübergangs. Dargestellt sind jeweils drei Gaußkomponenten sowie ihre Summenfunktion, die zur Beschreibung der Reflexprofile verwendet wurde.

**Tabelle 5.4:** Parameter der Gaußanpassungen  $\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{(\xi-B_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$  an die longitudinalen Scans des 220-Reflexes bei der Probe CeO<sub>1.765</sub> sowie die Halbwertsbreiten (FWHM)  $w_i = \sigma_i \cdot \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a}$ . Die Werte entsprechen der longitudinalen Auflösung des Neutronenspektrometers. Bei allen Anpassungen wurde die Nebenbedingung  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 (= \sigma_4)$  vorgegeben, bei 1064 K wurde der bei 923 K ermittelte Wert für  $\sigma_i$  fest vorgegeben.  $I$  gibt das Integral und  $S$  die Schwerpunktsposition der angepaßten Summenfunktion an.

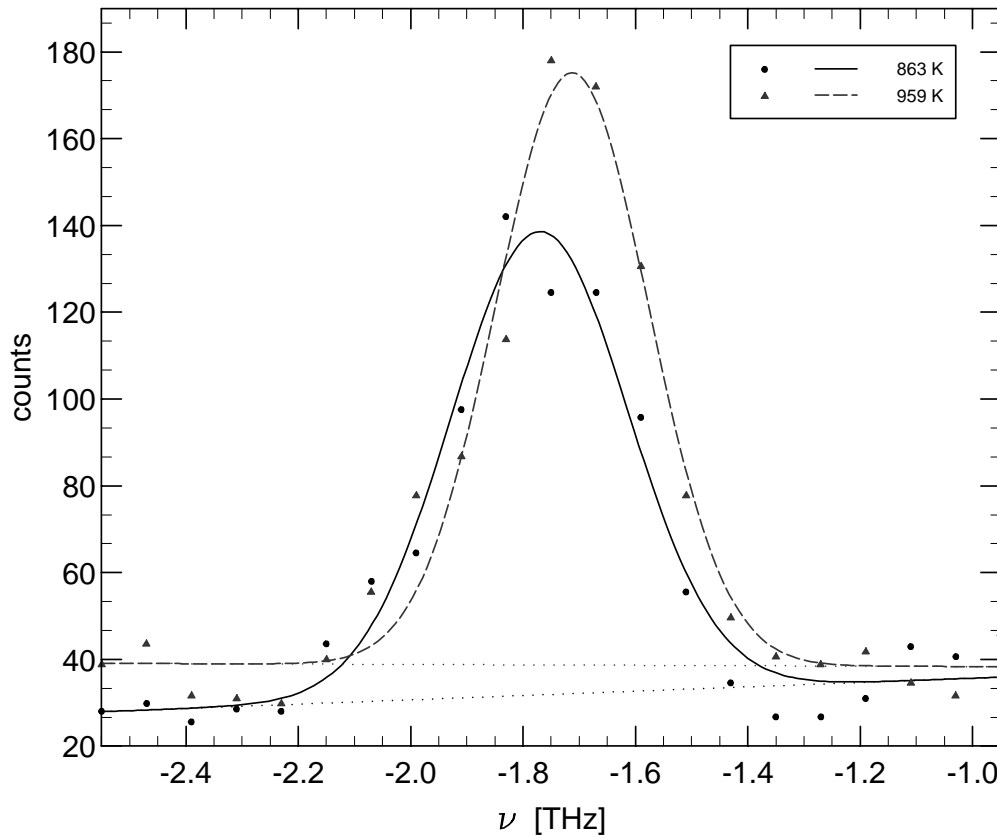
Bereich	$T$ [K]	$I$	$S$	$i$	$A_i$ [ $10^3$ ]	$B_i$	$\sigma_i$	$w_i$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
B1	597	921.6	1.9973	1	29.99	1.9870	0.0043	0.016
				2	25.72	1.9973	–"–	–"–
				3	10.96	2.0014	–"–	–"–
				4	18.58	2.0112	–"–	–"–
B1	757	897.1	1.9980	1	29.34	1.9880	0.0043	0.016
				2	22.17	1.9982	–"–	–"–
				3	13.52	2.0018	–"–	–"–
				4	17.50	2.0118	–"–	–"–
B1	895	783.7	1.9993	1	25.92	1.9893	0.0043	0.016
				2	20.75	1.9994	–"–	–"–
				3	10.26	2.0045	–"–	–"–
				4	15.13	2.0128	–"–	–"–
B2	923	806.9	1.9984	1	24.02	1.9891	0.0042	0.016
				2	11.48	1.9992	–"–	–"–
				3	41.29	2.0035	–"–	–"–
B2	1064	729.6	1.9987	1	15.46	1.9900	–"–	–"–
				2	8.60	1.9979	–"–	–"–
				3	45.37	2.0018	–"–	–"–

**Tabelle 5.5:** Parameter der Gaußanpassungen  $\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{(\xi-B_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$  an die longitudinalen Scans des 111-Reflexes bei der Probe CeO<sub>1.765</sub> sowie die Halbwertsbreiten (FWHM)  $w_i = \sigma_i \cdot \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2\pi}{a}$ . Die Werte entsprechen der longitudinalen Auflösung des Neutronenspektrometers. Bei 923 K wurde die Nebenbedingung  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$  vorgegeben.  $I$  gibt das Integral und  $S$  die Schwerpunktsposition der angepaßten Summenfunktion an.

Bereich	$T$ [K]	$I$	$S$	$i$	$A_i$ [ $10^3$ ]	$B_i$	$\sigma_i$	$w_i$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
B1	904	165.4	0.9984	1	8.26	0.9914	0.0027	0.012
				2	12.46	0.9996	0.0026	0.012
				3	4.08	1.0086	0.0027	0.013
B2	923	160.6	0.9979	1	7.41	0.9914	0.0026	0.012
				2	5.08	0.9993	–"–	–"–
				3	12.11	1.0013	–"–	–"–

### 5.2.1 Inelastische Messungen

Abschließend wurde exemplarisch ein Punkt der transversal-akustischen Mode der Phonondispersion einmal unter- und einmal oberhalb der Phasenübergangstemperatur gemessen. Nach Messungen von Clausen et al. am kubischen  $\text{CeO}_2$  [Cla87] war die Energie dieser Phononenmode bei einem reduzierten Wellenvektor von  $0\ 0\ 0.4$  bei ca. 1.9 THz (7.8 meV) zu erwarten. Die Messung wurde am 220-Reflex, also bei einem Wellenvektor von  $2\ 2\ 0.4$ , durchgeführt, die Kollimation wurde zu  $(66', 45', 45', 45')$  gewählt. Wie Abbildung 5.19 zeigt, ist, abgesehen von einer geringfügigen Verringerung des Energieübertrags, der auf die Temperaturdifferenz in Verbindung mit anharmonischen Eigenschaften der Gitterschwingungen zurückzuführen ist, keine Veränderung zu erkennen. Der Phasenübergang zeigt hier also keinen signifikanten Einfluß. Die Phononenenergie von 7.2 meV für  $\text{CeO}_{1.765}$  weicht außerdem nur wenig von dem Wert ab, der gemäß der Phonondispersion von  $\text{CeO}_2$  [Cla87] erwartet wurde.



**Abbildung 5.19:** Transversal-akustisches Phonon von  $\text{CeO}_{1.765}$  bei einem reduzierten Wellenvektor von  $0\ 0\ 0.4$ , gemessen am 220-Reflex bei 863 K und 959 K, also unter- und oberhalb des Phasenübergangs. Das negative Vorzeichen der  $\nu$ -Werte besagt, daß die Energie  $|\hbar\nu|$  von der Probe auf die Neutronen übertragen wurde. Die Schwerpunkte der Peaks liegen bei  $|\nu| = 1.771$  THz bzw. 1.713 THz, also bei 7.32 meV und 7.08 meV.



## 6 Das Phasendiagramm von Ce–O

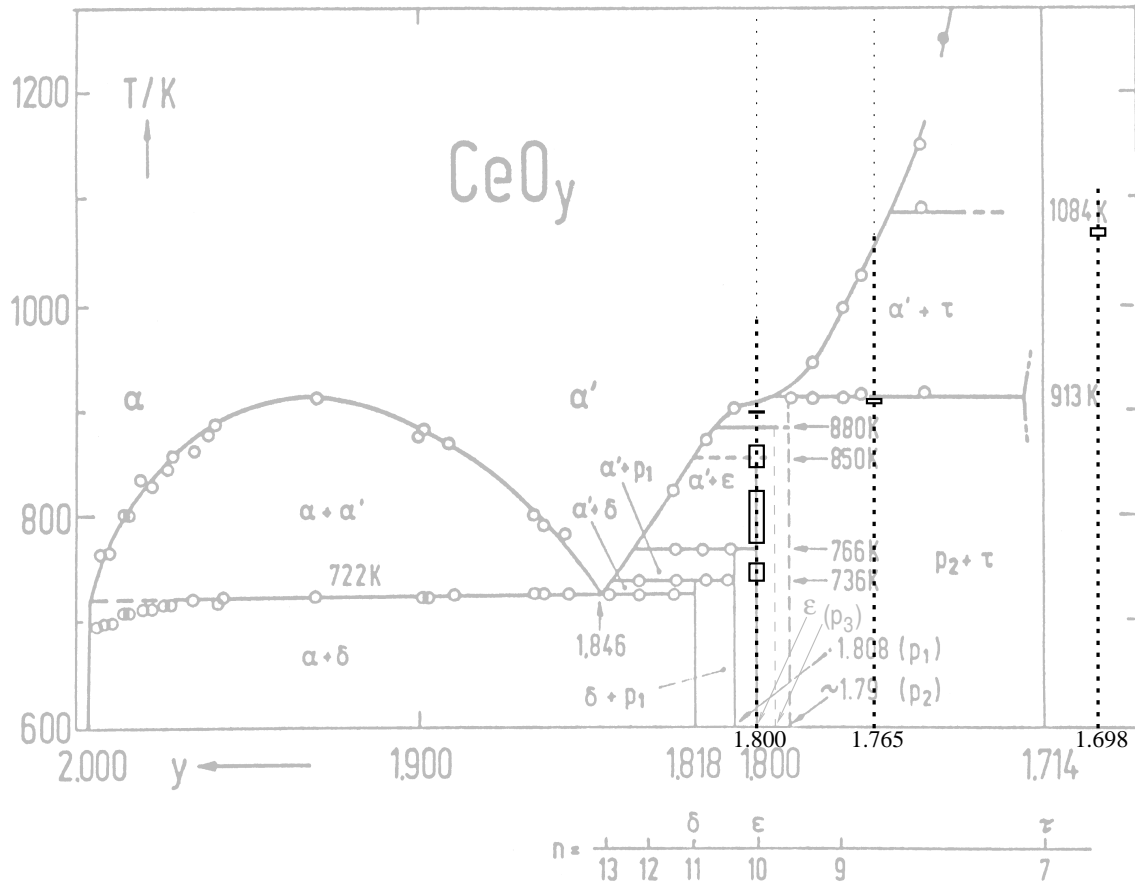
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aller Messungen, insbesondere aber die der Hochtemperaturmessungen am Dreiachsenspektrometer, im Hinblick auf das Phasendiagramm von Ce–O diskutiert.

Die Strukturuntersuchungen an den Neutronendiffraktometern konnten die Existenz der Phasen  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  ( $\text{CeO}_{1.818}$ ),  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{CeO}_{1.714}$ ) und  $\text{CeO}_{1.68}$  bei Raumtemperatur eindeutig nachweisen. Im Bereich zwischen  $\text{CeO}_{1.818}$  und  $\text{CeO}_{1.714}$  hingegen sind die Resultate erheblich komplizierter. Wie die Suche nach Überstrukturefflexen bei Proben verschiedener Zusammensetzung ergab (siehe Tabelle 3.2), sind in diesem Bereich zwar zweifelsfrei Überstrukturen, die auf eine geordnete Verteilung der Sauerstoffleerstellen hinweisen, vorhanden. Die Positionen der gefundenen Überstrukturefflexe zeigten aber, daß es sich um Überstrukturen mit sehr großer Periodizität handeln muß, bei denen die Bestimmung der Elementarzelle mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht möglich war. Dieser Befund wurde durch die Untersuchungen der Proben  $\text{CeO}_{1.800}$  und  $\text{CeO}_{1.765}$  am DNS und am UNIDAS bestätigt. Da die Positionen der Überstrukturefflexe aufgrund der Gitterverzerrung verschoben waren, konnte auch mit der hohen  $\mathbf{Q}$ -Auflösung des UNIDAS der Überstrukturfaktor nicht bestimmt werden. Für ein statistisches Verfahren zur Bestimmung der Überstrukturzelle konnten wiederum nur zu wenige Überstrukturefflexpositionen vermessen werden. Zudem lagen nur zweidimensionale Positionsdaten vor. Desweiteren zeigten die Messungen an  $\text{CeO}_{1.800}$ , daß bei dieser Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur vier verschiedene Phasen mit geordneten Sauerstoffleerstellen auftreten.

Im folgenden wird versucht, auf der Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationen Beiträge zum Phasendiagramm von Ce–O zu liefern, wobei das mittels kalorimetrischer Untersuchungen von Ricken [Rik83, Rik84] bestimmte Phasendiagramm die Grundlage darstellen soll. In Abbildung 6.1 sind die drei Hochtemperaturmessungen an  $\text{CeO}_{1.800}$ ,  $\text{CeO}_{1.765}$  (am UNIDAS und DNS) und  $\text{CeO}_{1.698}$  (am SV28) in das Phasendiagramm eingezeichnet. Die Phasenübergangstemperaturen hat Ricken beim Aufheizen der Proben bestimmt (Heizrate 0.5 K bis 1.0 K), sodaß die jeweiligen oberen Begrenzungen der Rechtecke, die die Hysterese wiedergeben, mit den im Phasendiagramm angegebenen Temperaturen zu vergleichen sind.

### Die Probe $\text{CeO}_{1.698}$

Hier ist die Situation am einfachsten. Die Strukturuntersuchung hat eindeutig gezeigt, daß es sich hierbei um die Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , also  $\text{CeO}_{1.714}$  handelt, der vermutlich ein kleiner Anteil der Phase  $\text{CeO}_{1.68}$  beigemischt ist (siehe Abschnitt 3.4). Der Homogenitätsbereich



**Abbildung 6.1:** Vergleich der Ergebnisse bei den Hochtemperaturmessungen mit dem Phasendiagramm nach Ricken [Rik83, Rik84]. (Die Phase  $p_3$  wurde im Sinne der Abbildung 6.18 in [Rik83] ergänzt.) Die Proben  $\text{CeO}_{1.800}$  und  $\text{CeO}_{1.765}$  wurden in dem mit  $\cdots$  markierten Temperaturbereich am DNS und in dem mit  $\cdots$  markierten Bereich zusätzlich am UNIDAS untersucht, die Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  wurde am SV28 untersucht. Die Rechtecke markieren die beobachteten Phasenübergänge, wobei die obere Begrenzungslinie die Übergangstemperatur beim Aufheizen und die untere die Übergangstemperatur beim Abkühlen der Probe angibt, die Höhe der Rechtecke zeigt also die Hysterese. Die Temperaturangaben im Phasendiagramm wurden bei Aufheizexperimenten ermittelt.

ist nicht genau bekannt. Bei Temperaturen um 1000 K wurde er zu  $1.71 < y < 1.72$  abgeschätzt [Rik83], in Abschnitt 3.4 konnte  $\Delta y \approx 0.02$  abgeschätzt werden.

Der bei 1072 K gefundene Phasenübergang (siehe Abschnitt 3.4.1) ist sicherlich mit dem kalorimetrisch bei 1084 K beobachteten zu identifizieren. Bei dieser Temperatur verschwindet die rhomboedrische Tieftemperaturphase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , diese ist nicht, wie Bevan und Kordis vermuteten [Bev64], bis 1300 K stabil. Oberhalb von 1084 K verlief die Suche nach Überstrukturreflexen eindeutig negativ, sodaß davon auszugehen ist, daß hier bereits eine Phase mit Fluoritstruktur vorliegt, bei der die Sauerstoffleerstellen keine Fernordnung aufweisen. Ob es sich hierbei um die  $\alpha'$ -Phase handelt oder ob eine weitere Phase dieses Typs existiert ( $\alpha''$ ), kann nicht entschieden werden.

### Die Probe $\text{CeO}_{1.765}$

Das am DNS gemessene Streubild bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 4.2.1) zeigte bereits, daß diese Probe sowohl von der Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  als auch von einer weiteren Phase bedeutende Volumenanteile enthielt. Bei den Messungen am UNIDAS konnte ein Phasenübergang bei 911 K beobachtet werden, bei dem die nicht zu  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Überstrukturreflexe verschwanden. Unterhalb dieses Phasenübergangs war der 220-Hauptstrukturreflex vierfach und oberhalb davon dreifach longitudinal aufgespalten, der 004-Reflex war sowohl unter- als auch oberhalb davon zweifach longitudinal aufgespalten, wobei der Abstand der beiden Komponenten oberhalb des Phasenübergangs nur klein war und mit steigender Temperatur weiter abnahm (siehe die Tabellen 5.4 und 5.3). Der Phasenübergang, bei dem die  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ -Struktur verschwindet, wurde bis zu der maximalen Meßtemperatur von 1064 K nicht erreicht.

Die beobachteten Aufspaltungen der Hauptstrukturreflexe sind qualitativ problemlos mit dem vorliegenden Phasendiagramm vereinbar:

Unterhalb des Phasenübergangs ergibt sich die Aufspaltung des 004-Reflexes aus der Koexistenz zweier rhomboedrischer Phasen, der Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und der im Phasendiagramm als  $p_2$  bezeichneten Phase bei  $y \approx 1.79$ . Aus dem Abstand der beiden Reflexkomponenten bei 598 K ergibt sich ein relativer Unterschied der kubischen Gitterkonstanten von  $\Delta a/a = 0.0055$  und hieraus mit  $\Delta a/\Delta y = -0.40 \text{ \AA}$  [Ray75b] ein Zusammensetzungsunterschied  $\Delta y = 0.076$ . Nimmt man für die Komponente  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  eine Zusammensetzung  $y = 1.720$  (dies ist die Zusammensetzung am Phasenrand, siehe Abschnitt 3.4) an, so ergibt sich für die zweite Komponente in sehr guter Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm  $y = 1.796$ .

Beim 220-Reflex kommt die zusätzliche Aufspaltung durch verschiedene Orientierungsdomänen bei beiden Phasen hinzu. Im Falle von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  überlagern sich dort die Reflexe vom Typ  $\bar{3}21$  und  $310$ . Bei einem Rhomboederwinkel  $\alpha = 99.42^\circ$  (siehe Tabelle 3.9) ist die relative Längendifferenz der entsprechenden Vektoren  $\Delta|\mathbf{Q}|/|\mathbf{Q}| = 0.0038$ . Bei 597 K sind die relativen Längendifferenzen zwischen den vier Komponenten des 220-Reflexes (siehe Tabelle 5.4) 0.0052, 0.0020 und 0.0050 für jeweils zwei benachbarte Komponenten. Es stimmt zwar keiner dieser Werte sehr gut mit dem für  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  erwarteten Wert überein, dennoch ist aufgrund der Veränderungen beim Phasenübergang klar, daß die ersten beiden Komponenten der Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und die letzten beiden der Phase  $\text{CeO}_{1.79}$  (diese verschwinden beim Phasenübergang) zuzuordnen sind. Gemäß der durch die Orientierungsdomänen verursachten Reflexaufspaltungen (relative Längendifferenz der Reflexkomponenten 1 und 2 von 0.0052 für  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  sowie 0.0050 von 3 und 4 für die Phase  $p_2$ ) ist die rhomboedrische Verzerrung bei beiden Phasen offensichtlich quantitativ sehr ähnlich.

Bildet man nun die Mittelwerte der Reflexpositionen, die jeweils zu einer Phase gehören, so erhält man 1.9922 für  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und 2.0063 für  $\text{CeO}_{1.79}$ . Die relative Differenz dieser Werte von 0.0071, die wie beim 004-Reflex auf den Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Phasen zurückzuführen ist, liegt allerdings deutlich über dem Wert, der beim 004-Reflex ermittelt wurde.

Oberhalb des Phasenübergangs bleiben die zur Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  gehörenden Reflexkomponenten erhalten. Als zweite Phase ist nun die  $\alpha'$ -Phase vorhanden, deren Sauerstoffgehalt sich mit steigender Temperatur der von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  annähert, wie dem Phasendiagramm zu entnehmen ist. Entsprechend wird der Abstand der beiden Komponenten des 004-Reflexes mit steigender Temperatur geringer. Beim 220-Reflex liefert die  $\alpha'$ -Phase nun nur noch

eine Komponente.

Entsprechend dieser Interpretation sollte der 111-Reflex unterhalb des Phasenübergangs in vier und oberhalb davon in drei Komponenten aufgespalten sein (Reflexe  $\bar{1}20$  und 111 bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ), Beobachtet wurden zwar in beiden Bereichen nur drei Komponenten, es kann aber problemlos angenommen werden, daß unterhalb des Phasenübergangs die mittlere Komponente mit der stärksten Intensität aus zwei Teilen besteht, die im Rahmen der Geräteauflösung untrennbar übereinander liegen.

Im quantitativen Widerspruch zu dem Phasendiagramm steht allerdings, daß bei  $T = 1064\text{ K}$  noch ein großer Volumenanteil von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  nachgewiesen wurde, und zwar nicht nur anhand der Hauptstrukturprofile sondern auch anhand des Überstrukturreflexes  $\bar{1}30$ , die Grenze der  $\alpha'$ -Phase verläuft also offensichtlich verschoben zu größeren  $y$ -Werten in Abbildung 6.1.

### Die Probe $\text{CeO}_{1.800}$

Hier ist die Situation zweifellos am kompliziertesten. Zunächst einmal lassen sich alle beim Aufheizen beobachteten Phasenübergänge, also die oberen Begrenzungen der Rechtecke, problemlos mit den kalorimetrisch beobachteten Phasenübergängen identifizieren, wenn man die am UNIDAS ermittelten Temperaturen um maximal 27 K nach oben verschiebt. Diese Verschiebung stellt keinen Widerspruch dar, da es sich um unterschiedliche Proben und insbesondere um unterschiedliche Experimentierapparaturen und -abläufe (z.B. unterschiedliche Heizraten) handelte.

Daß der unterste Phasenübergang beobachtet werden konnte, bedeutet lediglich, daß der tatsächliche Sauerstoffgehalt der Probe geringfügig größer ist, als dies anhand der kubischen Gitterkonstante abgeschätzt wurde, z.B.  $y \approx 1.801$ .

Der 220-Reflex ist in den Bereichen B1 – B3 zweifach aufgespalten. Die Aufspaltung stimmt größenordnungsmäßig mit der überein, die bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  durch die verschiedenen Orientierungsdomänen verursacht wurde. Im Bereich B4 gilt dies für die ersten beiden Komponenten (siehe Tabelle 5.2). Folglich ist anzunehmen, daß die in den Bereichen B1 – B3 beteiligten Phasen alle eine rhomboedrische Struktur mit ähnlicher Verzerrung wie bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  aufweisen, was auch mit dem Befund übereinstimmt, daß der 004-Reflex nicht aufgespalten ist. Da hier im Gegensatz zu  $\text{CeO}_{1.765}$  keine weitere Aufspaltung aufgrund verschiedener Zusammensetzungen beobachtbar war, muß angenommen werden, daß die Sauerstoffgehalte aller beteiligten Phasen sehr nahe beieinander liegen. Dies stimmt zweifellos mit dem Phasendiagramm überein. Im Bereich B4 tritt neben einer geordneten Phase mit rhomboedrischer Überstruktur die  $\alpha'$ -Phase auf, die in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt aufweist. Diese Phase erzeugt die dritte Komponente des 220-Reflexes (siehe Tabelle 5.2). Das Profil des 004-Reflexes wurde nur in B1 und B5 und leider nicht in B4 untersucht.

Geht man davon aus, daß die Zusammensetzung der Probe tatsächlich bei  $y = 1.801$  liegt, so muß der Sauerstoffgehalt der Phase p3 nicht, wie von Ricken spekuliert, bei 1.793 [Rik83], sondern erheblich näher bei 1.80 liegen, denn sonst müßte im Bereich B3 die  $\alpha'$ -Phase deutlich nachweisbar sein, was aber nicht der Fall ist.

Betrachtet man nun die untersuchten Überstrukturreflexe (Abbildungen 5.4 und 5.5), so ist beim ersten Phasenübergang das Verschwinden zweier sehr schwacher Reflexe bei  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.47$  und 1.755 zu beobachten. Dies stimmt mit der Vorstellung, daß ein

kleiner Volumenanteil der Phase p1 hier verschwindet, überein. In den folgenden Bereichen B2 – B4 ist jeweils nur eine Phase mit Überstruktur vorhanden, in B2 ist dies die im Phasendiagramm mit  $\epsilon$  bezeichnete Phase (die auch bereits in B1 dominant vorhanden ist), danach folgt p3 und im Bereich B4 schließlich p2. Es wäre zu erwarten, daß sich bei jedem der Phasenübergänge 2 – 4 das Bild der Überstrukturreflexe komplett ändert, dies stimmt aber nicht bei dem Reflex  $[\xi \ \xi \ \xi/2]$ ,  $\xi = 1.84$ , dieser ändert sich nur in der Intensität. Ebenso ist die Verschiebung des Reflexes  $[\xi \ \xi \ 2-\xi/2]$ ,  $\xi = 1.845$  beim zweiten Phasenübergang nur sehr geringfügig. Vermutlich stellt dies jedoch keinen Widerspruch zu der bisherigen Interpretation dar, sondern zeigt lediglich, daß die Phasen strukturell nahe verwandt sind.

Resümierend läßt sich also festhalten, daß das kalorimetrisch bestimmte Phasendiagramm im Bereich  $1.81 < y < 1.78$  prinzipiell richtig ist. Lediglich die genaue Zusammensetzung der Phasen im Bereich  $1.81 < y < 1.78$  und die genauen Phasenübergangstemperaturen sind fraglich.



## 7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die bei der Reduktion von Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) auftretenden unterschiedlichen Phasen, bei denen geordnete Sauerstoffleerstellen zur Bildung von Überstrukturen führen, kristallographisch zu bestimmen und so zur Klärung offener Fragen bezüglich des Phasendiagramms von Ce–O beizutragen. Außerdem sollten Informationen über die Nahordnung der Sauerstoffleerstellen in der ungeordneten Hochtemperaturphase gewonnen werden.

Hierzu wurden einkristalline Proben von reduziertem Ceria  $\text{CeO}_y$  mit Zusammensetzungen im Bereich von  $1.66 \leq y \leq 1.832$  mittels Neutronenstreuung untersucht. Bei verschiedenen Temperaturen wurden sowohl Strukturuntersuchungen an Einkristalldiffraktometern als auch Messungen mittels eines Flugzeitspektrometers für diffuse Streuung und eines Dreiachsenspektrometers durchgeführt. Diese Untersuchungen erbrachten die folgenden zentralen Ergebnisse:

- Bei Raumtemperatur konnte eine kubische Überstruktur mit verdoppelter Gitterkonstante (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ) und einer teilbesetzten Sauerstofflage bei  $y \approx 1.68$  nachgewiesen werden, für deren Existenz bereits mehrfach Hinweise gefunden worden waren [Vas94, Per94, Gas74, Bev55]. Die Struktur konnte anhand von Einkristalldaten bestimmt und verfeinert werden, wobei anisotrope mittlere quadratische Auslenkungen für die Atome ermittelt werden konnten. Beide untersuchten Probenkristalle wiesen eine meroedrische Mikroverzwillingung auf.
- Bei Raumtemperatur konnte die triklin Überstruktur  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) nachgewiesen werden, für deren Existenz bereits Anhaltspunkte vorhanden waren [Ray75b, Kna85, Rik84]. Die Struktur konnte anhand von Einkristalldaten bestimmt und verfeinert werden.  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  ist isostrukturell zu  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . In den beiden Probenkristallen waren jeweils alle 24 möglichen Orientierungsdomänentypen vorhanden, die Volumenanteile lagen im Bereich von 2.4% bis 7.0%.
- Die bereits bekannte Struktur der rhomboedrischen Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  [Ray75a] konnte bei Raumtemperatur anhand von Einkristalldaten verfeinert werden, wobei anisotrope mittlere quadratische Auslenkungen für die Atome ermittelt werden konnten. In beiden untersuchten Probenkristallen waren jeweils mehrere der acht möglichen Orientierungsdomänentypen mit stark unterschiedlichen Volumenanteilen vertreten.
- Bei einer Temperatur von 1042 K unterscheidet sich die Struktur von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  nicht wesentlich von der bei Raumtemperatur (mit Ausnahme der mittleren quadratischen Auslenkungen). Diese rhomboedrische Überstruktur verschwindet im Widerspruch

zu dem zuletzt von ASM International publizierten Phasendiagramm [BAP90] bereits bei ca. 1072 K. Bei 1116 K ergab die Suche nach zusätzlichen Beugungsreflexen keine Hinweise auf das Vorhandensein einer Überstruktur bei dieser Zusammensetzung, sodaß davon auszugehen ist, daß oberhalb des beobachteten Phasenübergangs bereits eine Phase mit Fluoritstruktur vorliegt. Für diese Hochtemperaturphase wurden bei 1116 K die mittleren quadratischen Auslenkungen der Atome sowie die Besetzungswahrscheinlichkeit der Sauerstoffposition ermittelt.

- Im Zusammensetzungsbereich  $1.748 \leq y \leq 1.800$  wurde eine Vielzahl von Überstruktureffekten beobachtet, die auf Überstrukturen mit großer Periodizität hindeuten. Diese Strukturen konnten am Neutronen-Einkristalldiffraktometer wegen der limitierten Auflösung und der großen Mosaikbreite der Probenkristalle (ca.  $1^\circ$ ) nicht näher charakterisiert werden.
- Bei der temperaturabhängigen Untersuchung einer Probe mit  $y = 1.765$  am Dreiachsenspektrometer konnte ein Phasenübergang bei ca. 911 K nachgewiesen werden. Unterhalb dieses Phasenübergangs wurde neben der Phase  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  eine weitere Modifikation beobachtet, die vermutlich mit der von Ricken [Rik84] bei  $y \approx 1.79$  gefundenen Phase  $p_2$  übereinstimmt.
- Bei der temperaturabhängigen Untersuchung einer Probe mit  $y = 1.800$  am Dreiachsenspektrometer wurden insgesamt vier Phasenübergänge nachgewiesen. Dieser Befund ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm nach Ricken [Rik84].
- Die beiden letztgenannten Untersuchungen ergaben außerdem, daß die vier von Ricken im Bereich  $\sim 1.79 \leq y \leq 1.808$  gefundenen Phasen  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $\epsilon$  und  $p_1$  vermutlich alle eine rhomboedrische Struktur aufweisen.
- Messungen der diffusen Neutronenstreuung an den Proben  $\text{CeO}_{1.800}$  und  $\text{CeO}_{1.765}$ , die anhand von Simulationsrechnungen nach der Reversen Monte Carlo Methode interpretiert wurden, deuten darauf hin, daß Leerstellenpaare vom Typ  $(0, 1, 2)$  bevorzugt, Leerstellenpaare der Typen  $(0, 0, 3)$ ,  $(1, 2, 2)$  und  $(\bar{1}, \bar{2}, \bar{2})$  dagegen unterdrückt sind (wobei sich die Bezeichnung auf das Sauerstoffuntergitter bezieht).

Die vergleichende Betrachtung der drei detailliert untersuchten Strukturen  $\text{CeO}_{1.68}$ ,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  zeigt, daß ein wesentliches gemeinsames strukturelles Element dieser Phasen  $(0, 1, 2)$ -Leerstellenpaare auf dem Sauerstoffuntergitter sind und nicht, wie dies für  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  und verwandte Verbindungen postuliert wurde [Sch91],  $(1, 1, 1)$ -Leerstellenpaare.

Die Verfeinerungen der Atompositionen lieferten detaillierte Informationen über die lokalen Deformationen der Fluorit-Grundstruktur in der Umgebung von Sauerstoffleerstellen bei den unterschiedlichen Überstrukturen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Deformationen bei  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  sehr ähnlich sind. Bei  $\text{CeO}_{1.68}$  sind die Deformationscharakteristiken aufgrund der Teilbesetzung der Sauerstofflage O(1) sowie der hohen räumlichen Dichte dieser Positionen (es sind  $(0, 1, 1)$ -Paare vorhanden) etwas verändert.



# A Ergänzende Tabellen

**Tabelle A.1:** Neutronenstreuintensitäten der kubischen Überstruktur bei  $\text{CeO}_{1.68}$ , bezogen auf ein Zwillingsindividuum.  $|F_c|^2$  sind die gemäß der verfeinerten Struktur berechneten und  $|F_o|^2$  die aus den Meßdaten bestimmten Intensitäten. Die  $|F_o|^2$  wurden entsprechend der von *SHELXL-97* bei der Verfeinerung des Zwillingsproblems durchgeführten Intensitätszerlegung bezüglich der beiden Domärentypen ermittelt.

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
0	0	2	4	-4	4	6	6	6	8881	9686	53	1	7	8	1175	1269	30	1	1	10	1	43	13
1	1	2	355	352	5	2	1	7	4072	3769	23	3	7	8	80	104	22	3	1	10	1336	1156	15
0	2	2	0	-6	7	4	1	7	8	11	13	5	7	8	24	26	33	5	1	10	4066	4014	29
2	2	2	21544	21489	61	6	1	7	178	216	9	7	7	8	325	299	10	7	1	10	2035	1955	26
2	1	3	876	867	11	1	2	7	4065	3855	40	0	8	8	43410	44433	188	9	1	10	500	568	12
1	2	3	874	900	20	3	2	7	4799	4643	27	2	8	8	0	-9	16	0	2	10	264	266	14
2	3	3	6102	5766	22	5	2	7	387	418	8	4	8	8	568	547	9	2	2	10	8958	9421	48
0	0	4	18636	18540	70	2	3	7	4815	4785	51	6	8	8	4	5	19	4	2	10	390	424	9
2	0	4	18	144	34	4	3	7	259	264	7	8	8	8	17545	15269	96	6	2	10	6649	7288	39
1	1	4	2	22	8	6	3	7	7579	7154	48	2	1	9	218	238	9	8	2	10	208	177	13
3	1	4	971	948	13	1	4	7	8	44	24	4	1	9	17	18	16	1	3	10	1331	1178	30
0	2	4	18	5	18	3	4	7	258	290	13	6	1	9	1831	1938	24	3	3	10	2836	2802	22
2	2	4	3	-5	5	5	4	7	487	513	9	8	1	9	3184	3261	30	5	3	10	24	56	16
1	3	4	973	960	23	2	5	7	385	394	24	1	2	9	220	253	14	7	3	10	51	123	18
3	3	4	4	5	10	4	5	7	492	514	16	3	2	9	84	72	14	9	3	10	1557	1540	23
0	4	4	147197	146271	499	6	5	7	1107	1082	15	5	2	9	1549	1592	21	0	4	10	221	250	14
2	4	4	1	-2	10	1	6	7	175	211	16	7	2	9	405	472	9	2	4	10	388	414	16
4	4	4	9281	9164	31	3	6	7	7570	6975	67	2	3	9	83	73	28	4	4	10	22	40	16
2	1	5	393	405	7	5	6	7	1113	1069	26	4	3	9	944	960	15	6	4	10	62	65	20
4	1	5	1524	1413	18	2	7	7	9238	9268	52	6	3	9	74	127	16	8	4	10	191	150	17
1	2	5	394	394	12	4	7	7	106	97	12	8	3	9	66	86	22	1	5	10	4067	4044	50
3	2	5	370	382	6	6	7	7	1659	1576	20	1	4	9	16	43	27	3	5	10	24	26	31
2	3	5	373	392	11	2	0	8	162	157	8	3	4	9	954	944	25	5	5	10	1007	1133	15
4	3	5	2	11	12	4	0	8	4749	4793	40	5	4	9	1139	1320	19	7	5	10	808	818	15
1	4	5	1529	1520	28	6	0	8	190	187	8	7	4	9	23	29	19	9	5	10	4258	4235	50
3	4	5	2	2	21	1	1	8	3813	3718	21	2	5	9	1547	1612	39	0	6	10	240	297	20
2	5	5	673	692	9	3	1	8	1	2	15	4	5	9	1133	1295	30	2	6	10	6649	7208	67
4	5	5	3	3	12	5	1	8	6	22	18	6	5	9	830	932	15	4	6	10	61	23	38
0	0	6	8	23	10	7	1	8	1168	1250	17	8	5	9	102	182	25	6	6	10	5365	4980	34
2	0	6	63	53	6	0	2	8	162	163	13	1	6	9	1837	1964	40	8	6	10	230	201	15
4	0	6	34	46	12	2	2	8	39	41	10	3	6	9	74	82	24	1	7	10	2035	2024	46
1	1	6	856	736	9	4	2	8	110	123	13	5	6	9	833	930	27	3	7	10	50	77	34
3	1	6	1927	1890	17	6	2	8	85	90	15	7	6	9	166	146	15	5	7	10	804	828	25
5	1	6	88	97	11	1	3	8	1	12	25	2	7	9	412	512	23	7	7	10	5882	5328	42
0	2	6	63	37	11	3	3	8	1701	1723	19	4	7	9	24	47	37	0	8	10	144	127	21
2	2	6	16099	16402	64	5	3	8	2846	2816	26	6	7	9	163	137	29	2	8	10	206	160	28
4	2	6	40	23	9	7	3	8	81	96	14	8	7	9	1307	1205	25	4	8	10	195	160	25
1	3	6	1926	1950	31	0	4	8	4749	4937	97	1	8	9	3211	3265	52	6	8	10	226	160	26
3	3	6	331	366	6	2	4	8	109	83	29	3	8	9	65	137	25	1	9	10	496	556	18
5	3	6	522	459	8	4	4	8	65350	66769	270	5	8	9	101	88	36	3	9	10	1553	1554	38
0	4	6	34	33	22	6	4	8	80	78	17	7	8	9	1325	1216	33	5	9	10	4254	4369	73
2	4	6	40	21	19	1	5	8	6	20	22	2	9	9	958	896	13	0	10	10	81	93	20
4	4	6	6	5	12	3	5	8	2828	2769	45	4	9	9	36	27	22	2	10	10	3952	3601	30
1	5	6	87	77	21	5	5	8	3886	3979	25	6	9	9	3007	2839	31	2	1	11	1856	1720	24
3	5	6	522	497	14	7	5	8	24	39	19	0	0	10	3	31	13	4	1	11	108	133	13
5	5	6	3450	3478	23	0	6	8	189	186	15	2	0	10	267	209	20	6	1	11	3609	3209	31
0	6	6	19	34	12	2	6	8	87	102	19	4	0	10	220	246	9	8	1	11	70	77	20
2	6	6	12206	12171	57	4	6	8	79	88	26	6	0	10	238	291	9	1	2	11	1842	1717	42
4	6	6	11	22	14	6	6	8	26	51	14	8	0	10	142	118	15	3	2	11	6264	6249	36

**Fortsetzung Tabelle A.1:** Streuintensitäten der kubischen Überstruktur bei  $\text{CeO}_{1.68}$ .

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
5	2	11	1235	1118	17	6	7	11	6523	6502	76	5	3	12	19	4	22	5	2	13	340	304	13	5	2	13	340	304	13
7	2	11	4024	4349	37	1	8	11	71	86	36	7	3	12	914	996	18	2	3	13	122	86	44	2	3	13	122	86	44
9	2	11	160	197	17	3	8	11	220	171	22	0	4	12	31248	32772	189	4	3	13	53	37	23	4	3	13	53	37	23
2	3	11	6293	6265	62	5	8	11	389	406	20	2	4	12	350	364	20	6	3	13	264	234	12	6	3	13	264	234	12
4	3	11	82	86	22	2	9	11	157	200	25	4	4	12	366	367	10	1	4	13	879	867	28	1	4	13	879	867	28
6	3	11	1019	910	16	0	0	12	1563	1576	20	6	4	12	511	504	12	3	4	13	52	66	41	3	4	13	52	66	41
8	3	11	222	203	15	2	0	12	690	685	12	1	5	12	4348	4479	65	5	4	13	44	0	24	5	4	13	44	0	24
1	4	11	107	129	27	4	0	12	31251	32597	192	3	5	12	19	-5	37	2	5	13	337	253	37	2	5	13	337	253	37
3	4	11	82	92	37	6	0	12	346	367	12	5	5	12	84	91	20	4	5	13	44	28	43	4	5	13	44	28	43
5	4	11	19	317	68	8	0	12	30	117	22	0	6	12	342	375	19	1	6	13	121	62	43	1	6	13	121	62	43
7	4	11	27	7	24	1	1	12	0	-14	19	2	6	12	166	175	24	3	6	13	269	207	36	3	6	13	269	207	36
2	5	11	1231	1079	33	3	1	12	2940	3280	36	4	6	12	510	509	19	0	0	14	957	836	15	0	0	14	957	836	15
4	5	11	18	44	33	5	1	12	4364	4465	36	1	7	12	21	26	41	2	0	14	1011	1159	22	2	0	14	1011	1159	22
6	5	11	5	32	24	7	1	12	21	-9	23	3	7	12	917	979	28	4	0	14	10	-18	26	4	0	14	10	-18	26
8	5	11	394	402	12	0	2	12	693	674	21	0	8	12	30	84	44	1	1	14	3746	3410	32	1	1	14	3746	3410	32
1	6	11	3603	3297	58	2	2	12	126	164	14	2	8	12	154	187	24	3	1	14	115	154	23	3	1	14	115	154	23
3	6	11	1005	896	24	4	2	12	350	373	10	2	1	13	230	225	12	0	2	14	1011	1142	35	0	2	14	1011	1142	35
5	6	11	5	31	31	6	2	12	164	163	17	4	1	13	868	909	18	2	2	14	3502	3743	34	2	2	14	3502	3743	34
7	6	11	6512	6547	51	8	2	12	155	170	14	6	1	13	118	114	25	1	3	14	115	128	35	1	3	14	115	128	35
2	7	11	4042	4319	57	1	3	12	2949	3225	52	1	2	13	233	191	24	3	3	14	1297	1293	19	3	3	14	1297	1293	19
4	7	11	28	32	38	3	3	12	9	7	20	3	2	13	120	113	18	0	4	14	10	20	41	0	4	14	10	20	41

**Tabelle A.2:** Neutronenstreuintensitäten der rhomboedrischen Überstruktur  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.698}$  (nur Überstrukturreflexe).  $|F_c|^2$  sind die gemäß der verfeinerten Struktur berechneten und  $|F_o|^2$  die aus den Meßdaten bestimmten Intensitäten. Die Reflexindizierung bezieht sich auf die rhomboedrische Aufstellung der Überstrukturzelle.

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
-1	0	1	39	34	2	2	2	3	0	-5	8	-3	2	4	312	298	10	2	-2	5	204	210	10	2	-2	5	204	210	10
0	0	1	2	0	3	-3	3	3	56	52	4	-1	2	4	130	135	9	3	-2	5	118	118	6	3	-2	5	118	118	6
-1	1	1	10	10	2	-2	3	3	1276	1255	25	0	2	4	1381	1404	48	4	-2	5	81	91	5	4	-2	5	81	91	5
0	1	1	83	74	4	-1	3	3	111	115	7	1	2	4	2	-6	9	-5	-1	5	10	14	7	-5	-1	5	10	14	7
-2	-1	2	90	81	4	0	3	3	692	695	14	2	2	4	511	554	18	-4	-1	5	403	406	13	-4	-1	5	403	406	13
-1	-1	2	160	149	6	1	3	3	51	51	4	3	2	4	174	182	9	-3	-1	5	11	10	9	-3	-1	5	11	10	9
1	-1	2	287	266	7	2	3	3	642	667	15	-4	3	4	5	2	9	-2	-1	5	38	39	5	-2	-1	5	38	39	5
-2	0	2	406	381	8	-4	-3	4	75	80	6	-3	3	4	89	84	6	-1	-1	5	82	88	5	-1	-1	5	82	88	5
-1	0	2	0	1	4	-2	-3	4	19	24	4	-2	3	4	3	4	8	0	-1	5	17	12	4	0	-1	5	17	12	4
0	0	2	133	123	7	-1	-3	4	197	201	8	-1	3	4	28	37	5	2	-1	5	239	240	10	2	-1	5	239	240	10
1	0	2	4	1	5	0	-3	4	2	3	7	0	3	4	123	121	9	3	-1	5	52	48	4	3	-1	5	52	48	4
-2	1	2	0	2	7	1	-3	4	217	216	9	2	3	4	108	105	24	4	-1	5	698	757	15	4	-1	5	698	757	15
0	1	2	20	24	2	2	-3	4	133	141	6	3	3	4	342	352	14	-5	0	5	23	25	7	-5	0	5	23	25	7
1	1	2	985	908	15	3	-3	4	10	3	15	-4	4	4	61	64	5	-4	0	5	37	36	5	-4	0	5	37	36	5
-2	2	2	75	68	4	-4	-2	4	285	285	11	-2	4	4	271	274	12	-2	0	5	72	71	4	-2	0	5	72	71	4
-1	2	2	9	8	6	-3	-2	4	72	69	4	-1	4	4	0	7	10	-1	0	5	1391	1398	58	-1	0	5	1391	1398	58
0	2	2	70	61	4	-2	-2	4	106	105	5	0	4	4	443	459	14	0	0	5	12	6	9	0	0	5	12	6	9
1	2	2	25	27	5	-1	-2	4	51	54	3	1	4	4	43	42	9	1	0	5	5	12	10	1	0	5	5	12	10
-3	-2	3	309	297	9	1	-2	4	6	11	4	2	4	4	5	18	12	2	0	5	9	17	6	2	0	5	9	17	6
-2	-2	3	14	19	3	2	-2	4	555	563	11	3	4	4	30	21	8	3	0	5	156	134	20	3	0	5	156	134	20
-1	-2	3	12	26	7	3	-2	4	0	-2	10	-5	-4	5	604	554	17	-5	1	5	0	0	7	-5	1	5	0	0	7
0	-2	3	6	19	4	-3	-1	4	43	45	5	-4	-4	5	3	8	10	-4	1	5	0	0	10	-4	1	5	0	0	10
1	-2	3	221	213	11	-2	-1	4	94	92	6	-3	-4	5	975	1004	27	-3	1	5	92	98	5	-3	1	5	92	98	5
-3	-1	3	185	172	7	-1	-1	4	51	54	3	-2	-4	5	98	111	6	-2	1	5	84	92	7	-2	1	5	84	92	7
-1	-1	3	95	95	6	0	-1	4	3	7	6	0	-4	5	168	179	9	-1	1	5	28	28	4	-1	1	5	28	28	4
0	-1	3	1321	1221	12	1	-1	4	275	270	8	1	-4	5	1333	1316	17	1	1	5	97	101	7	1	1	5	97	101	7
1	-1	3	45	43	3	2	-1	4	51	52	4	2	-4	5	60	64	4	2	1	5	1028	1147	19	2	1	5	1028	1147	19
2	-1	3	139	129	6	-4	0	4	44	45	4	3	-4	5	9	17	8	3	1	5	56	59	5	3	1	5	56	59	5
-3	0	3	163	149	7	-3	0	4	21	17	5	4	-4	5	195	203	10	4	1	5	1	10	13	4	1	5	1	10	13
-2	0	3	0	2	4	-2	0	4	507	466	15	-4	-3	5	242	244	13	-5	2	5	455	471	13	-5	2	5	455	471	13
-1	0	3	55	50	3	0	0	4	411	393	10	-3	-3	5	1	1	9	-3	2	5	0	12	10	-3	2	5	0	12	10
0	0	3	125	111	7	1	0	4	2	-1	7	-2	-3	5	487	495	20	-2	2	5	3	2	11	-2	2	5	3	2	11
2	0	3	58	66	5	2	0	4	83	91	6	-1	-3	5	135	125	7	-1	2	5	89	95	6	-1	2	5	89	95	6
-2	1	3	185	168	8	3	0	4	70	82	7	0	-3	5	609	598	13	0	2	5	9	6	10	0	2	5	9	6	10
-1	1	3	0	-2	7	-4	1	4	161	149	7	1	-3	5	64	43	26	1	2	5	298	324	22	1	2	5	298	324	22
0	1	3	86	77	10	-3	1	4	1194	1168	20	4	-3	5	737	804	15	4	2	5	6	8	13	4	2	5	6	8	13
1	1	3	68	67	4	-2	1	4	51	48	4	-5	-2	5	342	350	12	-5	3	5	156	156	8	-5	3	5	156	156	8
2	1	3	59	66	4	-1	1	4	205	193	10	-4	-2	5	176	177	8	-4	3	5	12	7	10	-4	3	5	12	7	10
-3	2	3	718	679	20	0	1	4	102	99	6	-3	-2	5	12	17	6	-3	3	5	49	57	4	-3	3	5	49	57	4
-2	2	3	0	5	5	1	1	4	7	8	12	-1	-2	5	27	28	4	-2	3	5	1	-4	14	-2	3	5	1	-4	14
-1	2	3	77	73	5	3	1	4	1112	1227	19	0	-2	5	20	17	5	0	3	5	446	489	15	0	3	5	446	489	15
1	2	3	101	107	7	-4	2	4	5	9	10	1	-2	5	13	16	5	1	3	5	46	49	5	1	3	5	46	49	5

Fortsetzung Tabelle A.2: Streuintensitäten der Überstruktur  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  (Probe  $\text{CeO}_{1.698}$ ).

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
2	3	5	162	159	10	-3	-1	6	351	351	16	0	-6	7	146	137	8	1	1	7	233	239	25	1	1	7	233	239	25
3	3	5	7	17	13	-2	-1	6	319	298	14	1	-6	7	581	516	23	2	1	7	3	21	13	2	1	7	3	21	13
4	3	5	476	375	25	0	-1	6	110	118	6	2	-6	7	8	6	18	-6	2	7	14	2	14	-6	2	7	14	2	14
-4	4	5	130	144	11	1	-1	6	1859	1997	21	-4	-5	7	75	73	9	-5	2	7	13	9	9	-5	2	7	13	9	9
-3	4	5	967	1016	34	2	-1	6	6	9	10	-3	-5	7	101	99	6	-4	2	7	0	4	11	-4	2	7	0	4	11
-2	4	5	43	48	5	3	-1	6	87	100	6	-2	-5	7	7	7	13	-3	2	7	9	-1	23	-3	2	7	9	-1	23
-1	4	5	159	188	9	4	-1	6	309	315	13	0	-5	7	8	1	11	-2	2	7	211	222	18	-2	2	7	211	222	18
0	4	5	80	88	7	5	-1	6	112	122	8	1	-5	7	75	67	6	0	2	7	63	-32	32	0	2	7	63	-32	32
1	4	5	192	181	11	-6	0	6	4	11	11	2	-5	7	0	5	12	1	2	7	982	1051	38	1	2	7	982	1051	38
3	4	5	459	343	17	-4	0	6	711	734	16	3	-5	7	184	175	9	2	2	7	0	-7	25	2	2	7	0	-7	25
-5	5	5	153	152	11	-3	0	6	9	10	9	-4	-4	7	40	40	6	-4	3	7	541	596	16	-4	3	7	541	596	16
-4	5	5	260	224	14	-2	0	6	1	9	7	-3	-4	7	67	69	5	-3	3	7	38	26	15	-3	3	7	38	26	15
-3	5	5	87	90	8	-1	0	6	104	107	7	-2	-4	7	5	1	11	-2	3	7	111	116	8	-2	3	7	111	116	8
-1	5	5	120	126	8	0	0	6	58	60	5	-1	-4	7	76	78	5	-1	3	7	19	18	10	-1	3	7	19	18	10
0	5	5	501	497	17	1	0	6	190	145	24	0	-4	7	121	123	7	0	3	7	56	41	11	0	3	7	56	41	11
1	5	5	2	7	10	3	0	6	61	65	8	1	-4	7	23	26	6	1	3	7	65	79	13	1	3	7	65	79	13
2	5	5	208	166	10	4	0	6	485	517	31	3	-4	7	129	105	34	-4	4	7	24	6	12	-4	4	7	24	6	12
-5	-5	6	53	40	9	5	0	6	7	10	11	3	-4	7	68	70	7	-3	4	7	494	504	20	-3	4	7	494	504	20
-4	-5	6	187	190	10	-6	1	6	71	64	5	-5	-3	7	81	39	8	-1	4	7	43	35	14	-1	4	7	43	35	14
-3	-5	6	470	473	19	-5	1	6	226	231	10	-4	-3	7	242	247	17	-2	-5	8	139	127	8	-2	-5	8	139	127	8
-2	-5	6	37	44	6	-4	1	6	39	45	4	-3	-3	7	129	123	7	-1	-5	8	898	788	40	-1	-5	8	898	788	40
-1	-5	6	347	336	13	-3	1	6	123	119	7	-1	-3	7	1	5	10	0	-5	8	24	29	6	0	-5	8	24	29	6
0	-5	6	129	118	6	-1	1	6	87	102	9	0	-3	7	386	407	14	-2	-4	8	718	688	40	-2	-4	8	718	688	40
2	-5	6	23	16	7	0	1	6	43	50	5	1	-3	7	0	0	12	-1	-4	8	135	99	23	-1	-4	8	135	99	23
3	-5	6	10	2	11	1	1	6	457	498	18	2	-3	7	342	370	13	1	-4	8	103	66	25	1	-4	8	103	66	25
4	-5	6	0	7	11	2	1	6	125	137	9	3	-3	7	56	62	6	2	-4	8	986	976	23	2	-4	8	986	976	23
-6	-4	6	141	135	8	3	1	6	0	-2	12	4	-3	7	17	33	10	-3	-3	8	153	132	38	-3	-3	8	153	132	38
-5	-4	6	60	59	6	4	1	6	113	109	17	-5	-2	7	129	118	9	-2	-3	8	44	47	6	-2	-3	8	44	47	6
-4	-4	6	550	528	32	-5	2	6	130	141	8	-4	-2	7	82	83	8	-1	-3	8	24	35	6	-1	-3	8	24	35	6
-2	-4	6	7	9	9	-4	2	6	1067	1154	18	-3	-2	7	49	59	8	0	-5	8	225	221	12	0	-5	8	225	221	12
-1	-4	6	324	330	12	-3	2	6	87	85	5	-2	-2	7	74	84	5	1	-3	8	139	149	8	-2	-2	7	74	84	5
0	-4	6	113	123	7	-2	2	6	64	72	5	-1	-2	7	397	396	16	-4	-2	8	12	1	17	-4	-2	8	12	1	17
1	-4	6	0	-5	9	-1	2	6	5	9	8	0	-2	7	82	83	5	-3	-2	8	61	55	16	-3	-2	8	61	55	16
2	-4	6	358	364	12	0	2	6	507	523	16	2	-2	7	14	-1	15	-2	-2	8	58	59	8	-2	-2	8	58	59	8
3	-4	6	40	53	6	2	2	6	53	56	6	3	-2	7	271	305	14	0	-2	8	11	7	12	0	-2	8	11	7	12
5	-4	6	15	14	10	3	2	6	33	27	7	4	-2	7	8	12	14	1	-2	8	86	88	6	1	-2	8	86	88	6
-6	-3	6	117	100	11	4	2	6	797	654	52	-6	-1	7	20	18	9	2	-2	8	239	216	10	-6	-1	7	20	18	9
-5	-3	6	225	223	9	-6	3	6	118	117	6	-5	-1	7	4	14	15	-4	-1	8	56	55	8	-5	-1	7	4	14	15
-4	-3	6	113	114	30	-5	3	6	15	18	8	-4	-1	7	477	477	25	-3	-1	8	637	601	23	-4	-1	7	477	477	25
-3	-3	6	27	27	5	-4	3	6	23	26	8	-2	-1	7	21	26	6	-2	-1	8	13	10	21	-2	-1	7	21	26	6
-2	-3	6	4	12	9	-2	3	6	298	320	18	-1	-1	7	55	71	5	-1	-1	8	97	106	6	-1	-1	7	55	71	5
-1	-3	6	563	568	13	-1	3	6	1207	1405	24	0	-1	7	90	94	5	0	-1	8	16	12	12	0	-1	7	90	94	5
1	-3	6	368	357	12	0	3	6	124	120	8	1	-1	7	0	5	12	1	-1	8	57	63	5	1	-1	7	0	5	12
2	-3	6	141	153	7	1	3	6	16	22	9	2	-1	7	304	327	13	-5	0	8	129	57	30	-5	0	8	129	57	30
3	-3	6	78	81	6	2	3	6	44	36	8	3	-1	7	31	36	6	-4	0	8	95	92	8	-4	0	8	95	92	8
4	-3	6	127	134	7	3	3	6	551	404	30	-6	0	7	88	87	6	-3	0	8	109	103	9	-6	0	7	88	87	6
5	-3	6	173	182	9	-6	4	6	57	58	6	-5	0	7	842	798	48	-1	0	8	177	196	18	-5	0	7	842	798	48
-6	-2	6	508	480	15	-5	4	6	21	12	7	-4	0	7	146	134	9	0	0	8	743	858	36	-4	0	7	146	134	9
-5	-2	6	390	399	15	-4	4	6	9	13	9	-3	0	7	0	13	8	1	0	8	14	11	13	-3	0	7	0	13	8
-3	-2	6	160	153	8	-3	4	6	64	72	6	-2	0	7	95	96	7	2	0	8	125	126	8	-2	0	7	95	96	7
-2	-2	6	1608	1635	28	-2	4	6	8	-2	13	-1	0	7	134	165	17	-4	1	8	5	15	18	-1	0	7	134	165	17
-1	-2	6	15	16	6	-1	4	6	44	45	6	1	0	7	431	455	19	-3	1	8	3	7	17	1	0	7	431	455	19
0	-2	6	3	3	9	1	4	6	148	139	9	2	0	7	0	-1	12	-2	1	8	50	63	11	2	0	7	0	-1	12
1	-2	6	196	215	10	2	4	6	456	329	18	3	0	7	419	409	34	-1	1	8	119	122	12	3	0	7	419	409	34
2	-2	6	293	291	15	-3	5	6	91	87	8	-6	1	7	34	11	13	0	1	8	73	88	11	-6	1	7	34	11	13
4	-2	6	655	725	16	-2	5	6	19	1	18	-5	1	7	364	352	15	-4	2	8	47	46	8	-5	1	7	364	352	15
5	-2	6	9	5	12	-1	5	6	12	-5	16	-3	1	7	78	78	8	-2	2	8	146	149	17	-2	2	8	78	78	8
-6	-1	6	0	17	11	0	5	6	18	2	16	-2	1	7	1830	1998	29	-1	2	8	1	-2	27	-2	1	7	1830	1998	29
-5	-1	6	240	240	10	-2	-6	7	54	50	12	-1	1	7	27	32	10	0	2	8	149	164	17	0	2	8	149	164	17
-4	-1	6	18	7	19																								

**Tabelle A.3:** Neutronenstreuintensitäten der triklinen Überstruktur  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ , Probe  $\text{CeO}_{1.832}$  (nur Überstruktureffekte).  $|F_c|^2$  sind die gemäß der verfeinerten Struktur berechneten und  $|F_o|^2$  die aus den Meßdaten bestimmten Intensitäten. Aufgeführt sind nur Reflexe mit  $|F_o|^2 > 2\sigma$ .

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
1	0	0	23	33	9	5	10	0	173	118	48	-8	-1	1	252	155	42	-2	8	1	124	209	36
2	0	0	119	137	15	2	11	0	838	923	194	-6	-1	1	1597	1750	81	2	8	1	364	386	35
4	0	0	137	169	26	-3	12	0	485	1035	57	-5	-1	1	595	589	36	4	8	1	71	185	38
5	0	0	984	1235	60	-2	12	0	293	397	40	-3	-1	1	1494	1681	49	5	8	1	88	147	37
-7	1	0	89	108	33	-1	12	0	10	99	49	-2	-1	1	85	98	15	6	8	1	507	513	42
3	1	0	552	473	26	0	12	0	354	415	43	-1	-1	1	60	69	13	-6	9	1	228	193	59
6	1	0	33	96	40	1	12	0	1361	2388	102	1	-1	1	285	272	16	-4	9	1	1011	1229	56
8	1	0	1436	1806	130	-2	13	0	343	588	47	3	-1	1	368	350	22	-3	9	1	188	229	33
-7	2	0	1530	1815	93	-1	-13	1	323	280	34	4	-1	1	299	255	24	-2	9	1	1624	1944	79
-6	2	0	136	167	39	1	-13	1	309	633	40	6	-1	1	357	379	33	-1	9	1	1403	1542	77
-5	2	0	1186	1329	63	-1	-12	1	707	1309	72	7	-1	1	1341	1262	71	0	9	1	403	804	49
-4	2	0	159	149	34	-4	-11	1	253	227	76	-6	0	1	420	460	34	1	9	1	296	257	32
-3	2	0	41	60	25	-1	-11	1	1138	1421	75	-5	0	1	69	100	26	2	9	1	1044	1066	51
-2	2	0	213	226	17	0	-11	1	115	115	50	5	0	1	100	112	29	4	9	1	91	181	37
-1	2	0	25	50	13	1	-11	1	432	471	42	6	0	1	425	266	34	5	9	1	268	263	39
0	2	0	60	65	11	-1	-10	1	105	150	34	8	0	1	503	429	35	0	10	1	181	244	51
1	2	0	168	152	14	1	-10	1	751	806	45	-7	1	1	365	510	37	-4	11	1	64	87	39
2	2	0	636	645	26	2	-10	1	631	762	59	-5	1	1	899	950	43	-1	11	1	232	392	37
4	2	0	270	236	32	-5	-9	1	328	280	112	-4	1	1	147	171	22	0	11	1	373	412	38
-2	3	0	230	220	18	-3	-9	1	376	369	34	-3	1	1	1063	1119	45	1	11	1	539	806	160
2	3	0	110	132	19	-2	-9	1	389	374	35	-1	1	1	150	132	12	2	11	1	486	489	50
3	3	0	300	293	22	-1	-9	1	385	370	27	0	1	1	64	63	11	3	11	1	1787	2564	104
6	3	0	984	892	48	0	-9	1	93	179	35	2	1	1	299	259	18	-4	12	1	251	378	44
-6	4	0	849	998	71	2	-9	1	727	885	39	4	1	1	1340	1290	57	-3	13	1	861	1339	64
-4	4	0	1352	1393	63	3	-9	1	556	623	76	6	1	1	1056	1207	52	-2	13	1	705	537	57
-2	4	0	1349	1455	47	5	-9	1	319	385	43	-8	2	1	176	174	62	0	13	1	517	664	46
-1	4	0	938	874	40	-5	-8	1	584	930	172	-6	2	1	1390	1322	61	-2	-11	2	607	490	44
0	4	0	345	345	20	-4	-8	1	309	313	36	-5	2	1	143	114	36	-5	-10	2	92	217	33
2	4	0	258	495	27	0	-8	1	164	137	26	-4	2	1	115	119	33	-4	-10	2	223	216	51
3	4	0	435	481	29	1	-8	1	80	115	27	-3	2	1	326	307	28	-2	-10	2	1733	320	62
5	4	0	553	474	60	2	-8	1	202	207	27	2	2	1	173	163	24	-1	-10	2	991	952	52
7	4	0	327	329	38	4	-8	1	1975	2059	78	8	2	1	42	202	43	1	-10	2	162	197	49
8	4	0	345	391	44	5	-8	1	430	425	38	-2	3	1	669	718	56	2	-10	2	157	238	39
-8	5	0	170	223	41	-6	-7	1	1259	1285	61	-1	3	1	255	234	16	-4	-9	2	601	585	44
-6	5	0	449	356	36	-5	-7	1	109	140	49	0	3	1	199	166	16	-3	-9	2	1	250	35
-5	5	0	136	97	38	-2	-7	1	88	77	25	1	3	1	618	541	26	0	-9	2	59	120	31
0	5	0	145	149	24	-1	-7	1	1437	1462	51	2	3	1	1533	1580	50	1	-9	2	680	643	37
1	5	0	20	78	27	0	-7	1	747	699	33	4	3	1	78	124	26	-6	-8	2	80	94	45
5	5	0	138	268	36	2	-7	1	378	345	24	7	3	1	1075	983	146	-4	-8	2	1184	1249	74
6	5	0	355	373	54	-2	-6	1	434	357	45	-8	4	1	1464	1932	102	-1	-8	2	154	122	35
-7	6	0	674	635	46	-1	-6	1	16	71	26	-3	4	1	844	698	33	0	-8	2	131	140	32
-6	6	0	889	963	52	4	-6	1	364	443	33	-2	4	1	146	128	22	1	-8	2	374	335	42
-4	6	0	117	144	37	5	-6	1	199	248	32	-1	4	1	144	137	22	2	-8	2	1499	1446	57
-3	6	0	74	86	40	-5	-5	1	574	564	34	1	4	1	111	96	26	3	-8	2	1821	2304	89
-1	6	0	236	273	23	-3	-5	1	1829	1777	51	5	4	1	803	1262	115	4	-8	2	165	265	48
0	6	0	145	124	22	-1	-5	1	171	226	18	-6	5	1	256	269	39	5	-8	2	271	307	44
1	6	0	437	549	30	1	-5	1	251	302	19	-4	5	1	59	77	32	-6	-7	2	431	746	198
2	6	0	566	511	31	2	-5	1	98	114	20	-2	5	1	179	216	22	-5	-7	2	430	447	40
3	6	0	2402	2519	74	4	-5	1	2066	2242	59	-1	5	1	266	306	23	-1	-7	2	427	573	26
5	6	0	1130	1064	52	5	-5	1	167	164	30	1	5	1	39	78	26	0	-7	2	60	326	40
6	6	0	761	964	91	-7	-4	1	312	255	82	4	5	1	457	451	32	3	-7	2	762	654	58
7	6	0	55	125	49	-5	-4	1	185	163	47	5	5	1	2507	1409	109	4	-7	2	357	473	35
-4	7	0	206	241	31	1	-4	1	245	253	17	6	5	1	115	160	49	5	-7	2	31	250	36
4	7	0	252	216	33	2	-4	1	92	64	23	7	5	1	327	338	32	-5	-6	2	893	987	52
6	7	0	321	410	43	6	-4	1	51	140	45	-7	6	1	149	201	39	-4	-6	2	492	435	28
-4	8	0	335	484	34	8	-4	1	136	109	50	-5	6	1	944	1013	71	-1	-6	2	1558	1716	49
-3	8	0	858	1042	54	-8	-3	1	1279	792	37	-1	6	1	292	338	24	0	-6	2	895	936	42
-2	8	0	556	771	43	-6	-3	1	2978	3354	94	1	6	1	76	75	29	1	-6	2	34	60	23
0	8	0	461	511	30	-2	-3	1	156	139	17	2	6	1	78	74	35	2	-6	2	79	87	30
3	8	0	264	339	33	0	-3	1	320	307	15	3	6	1	334	292	32	3	-6	2	172	284	23
-1	9	0	450	262	43	1	-3	1	329	288	14	4	6	1	309	263	38	5	-6	2	424	453	34
5	9	0	118	139	60	3	-3	1	262	227	17	5	6	1	78	221	35	-7	-5	2	732	910	54
-4	10	0	792	1191	67	4	-3	1	998	1152	45	-7	7	1	1286	1681	87	-3	-5	2	358	168	78
-3	10	0	85	123	35	6	-3	1	693	807	69	-6	7	1	222	281	42	1	-5	2	452	372	20
-2	10	0	303	397	36	-6	-2	1	633	1328	88	-5	7	1	2024	2735	89	2	-5	2	149	168	20
-1	10	0	78	179	54	-4	-2	1	181	120	24	-4	7	1	789	858	46	3	-5	2	130	168	22
0	10	0	403	460	37	3	-2	1	63	267	91	-3	7	1	81	91	34	6	-5	2	1857	2627	103
1	10	0	842	1245	68	4	-2	1	204	238	24	-1	7	1	359	311	27	-4	-4	2	1581	1719	54
2	10	0	269	331	44	5	-2	1	345	388	36	2	7	1	768	864	46	-3	-4	2	389	326	20
3	10	0	959	1044	54	7	-2	1	622	1500	64	-3	8	1	148								

**Fortsetzung Tabelle A.3:** Streuintensitäten der Überstruktur  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  (Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ ).

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
-1	-4	2	518	459	22	-1	6	2	480	495	30	0	-5	3	231	305	24	7	4	3	575	628	57
2	-4	2	348	414	19	1	6	2	286	233	32	1	-5	3	621	606	27	-8	5	3	526	487	96
3	-4	2	951	1064	44	3	6	2	180	253	45	2	-5	3	100	107	21	-7	5	3	191	287	37
4	-4	2	95	76	31	4	6	2	1084	1294	60	4	-5	3	381	367	27	-5	5	3	166	152	32
6	-4	2	125	207	36	6	6	2	533	420	41	5	-5	3	152	202	35	-3	5	3	2142	2256	69
-8	-3	2	291	114	38	-6	7	2	1503	1610	84	-8	-4	3	657	375	41	-2	5	3	1575	1497	62
-6	-3	2	147	104	34	-5	7	2	588	660	49	-5	-4	3	213	266	31	-1	5	3	834	980	51
0	-3	2	124	126	15	-4	7	2	659	615	45	-4	-4	3	430	388	30	0	5	3	256	235	26
1	-3	2	263	233	19	-3	7	2	134	181	34	0	-4	3	82	79	18	1	5	3	320	353	67
2	-3	2	3	216	21	2	7	2	80	123	39	1	-4	3	406	418	20	2	5	3	807	712	40
4	-3	2	1368	1317	49	3	7	2	456	493	34	6	-4	3	93	147	50	3	5	3	1366	1432	69
-8	-2	2	352	329	32	-7	8	2	146	249	41	-8	-3	3	466	396	34	4	5	3	983	1083	67
-6	-2	2	2845	3093	85	-5	8	2	222	240	35	-6	-3	3	268	371	50	5	5	3	133	168	49
-5	-2	2	117	111	31	-4	8	2	150	221	33	-4	-3	3	2403	2541	58	-5	6	3	73	81	40
-1	-2	2	266	263	14	-2	8	2	880	851	49	-3	-3	3	904	922	34	-6	7	3	494	705	40
0	-2	2	237	195	15	-1	8	2	106	98	32	-2	-3	3	80	66	25	-5	7	3	634	817	46
1	-2	2	400	409	19	1	8	2	642	623	50	0	-3	3	468	394	52	-4	7	3	238	244	38
2	-2	2	350	346	18	2	8	2	2145	1011	62	1	-3	3	90	100	17	0	7	3	170	151	41
7	-2	2	528	452	44	4	8	2	489	599	40	2	-3	3	398	372	20	1	7	3	1673	1729	69
-5	-1	2	173	167	27	5	8	2	60	142	48	3	-3	3	1270	1438	56	2	7	3	675	842	42
3	-1	2	31	74	27	-5	9	2	137	143	41	4	-3	3	257	248	27	4	7	3	1376	1434	76
4	-1	2	718	702	39	-4	9	2	523	583	37	5	-3	3	287	278	33	5	7	3	393	392	39
7	-1	2	1251	1435	88	-3	9	2	1015	998	51	-7	-2	3	95	115	46	-1	8	3	18	103	39
-8	0	2	446	499	41	-2	9	2	294	376	38	-5	-2	3	504	422	25	4	8	3	145	205	38
-7	0	2	270	254	35	-1	9	2	415	484	34	-4	-2	3	65	102	21	5	8	3	415	362	43
-5	0	2	630	666	36	5	9	2	375	541	55	-3	-2	3	33	60	21	-6	9	3	580	679	51
-3	0	2	2481	2503	59	-6	10	2	454	436	45	3	-2	3	760	980	37	-5	9	3	182	199	58
-2	0	2	704	663	30	-5	10	2	339	339	40	4	-2	3	72	130	36	-2	9	3	639	688	40
-1	0	2	156	174	15	-4	10	2	413	539	40	-7	-1	3	527	669	67	-1	9	3	221	295	34
0	0	2	40	53	15	-2	10	2	154	198	34	-5	-1	3	617	660	37	1	9	3	892	1132	53
1	0	2	388	365	21	-1	10	2	902	1193	53	-4	-1	3	313	292	31	4	9	3	813	863	251
2	0	2	89	76	25	1	10	2	286	565	40	-3	-1	3	135	123	23	-6	10	3	106	186	41
3	0	2	198	186	22	4	10	2	222	141	50	-1	-1	3	1774	1810	49	0	10	3	325	405	39
4	0	2	2067	2056	68	-2	11	2	37	103	45	0	-1	3	1893	1927	53	-5	11	3	987	978	62
5	0	2	125	159	31	-1	11	2	670	942	49	1	-1	3	113	133	21	-1	11	3	455	752	45
-7	1	2	97	174	46	1	11	2	74	202	37	2	-1	3	67	72	27	1	11	3	636	641	70
-5	1	2	181	204	27	2	11	2	127	223	39	3	-1	3	910	1123	57	-4	12	3	907	1191	58
1	1	2	95	54	21	3	11	2	195	188	51	6	-1	3	833	517	55	-4	-10	4	1669	619	47
2	1	2	142	139	24	-4	12	2	896	1031	67	-7	0	3	839	820	46	-3	-10	4	860	718	46
4	1	2	84	431	58	-2	12	2	580	531	45	-4	0	3	130	115	33	-2	-10	4	62	114	49
7	1	2	511	716	44	-1	12	2	829	816	123	-3	0	3	71	77	27	2	-9	4	941	1121	62
-8	2	2	1341	1204	72	2	12	2	770	993	52	-1	0	3	86	97	20	-5	-8	4	109	178	38
-6	2	2	1656	2148	78	-1	-12	3	217	292	36	3	0	3	343	187	73	-4	-8	4	348	190	64
-5	2	2	289	302	28	-3	-11	3	953	1525	58	6	0	3	1500	2461	96	-3	-8	4	894	742	48
-4	2	2	201	152	46	-1	-11	3	581	240	48	-5	1	3	239	281	31	-2	-8	4	159	125	42
-3	2	2	0	302	24	-4	-10	3	101	260	55	-4	1	3	89	183	34	-1	-8	4	416	322	51
0	2	2	235	231	17	-1	-10	3	838	1373	69	-1	1	3	276	260	20	0	-8	4	1905	2043	111
1	2	2	1211	1071	47	-2	-9	3	652	762	41	2	1	3	189	258	23	3	-8	4	762	976	57
4	2	2	1593	1877	120	0	-9	3	957	472	127	3	1	3	830	848	43	-5	-7	4	78	126	47
5	2	2	236	178	33	1	-9	3	321	412	49	4	1	3	360	296	34	-4	-7	4	549	1297	62
6	2	2	1557	1718	78	2	-9	3	650	779	42	5	1	3	138	179	34	-3	-7	4	131	161	34
7	2	2	1958	2433	103	-5	-8	3	304	301	119	-6	2	3	258	211	32	-1	-7	4	188	187	26
-4	3	2	66	92	31	-2	-8	3	8	84	39	-4	2	3	453	392	31	1	-7	4	363	466	51
5	3	2	522	523	34	-1	-8	3	9	159	26	-2	2	3	18	288	83	2	-7	4	464	458	35
7	3	2	466	692	106	1	-8	3	1	171	27	-1	2	3	108	104	48	-7	-6	4	48	105	49
-8	4	2	461	600	45	2	-8	3	830	1195	73	0	2	3	0	134	23	-5	-6	4	1919	1421	124
-6	4	2	1570	1430	159	-5	-7	3	2728	1940	88	1	2	3	248	216	22	-3	-6	4	533	659	36
-5	4	2	252	271	34	-2	-7	3	165	178	25	4	2	3	658	596	49	-1	-6	4	376	377	25
-3	4	2	306	427	26	2	-7	3	178	187	30	5	2	3	171	284	38	0	-6	4	281	263	32
-2	4	2	164	149	21	3	-7	3	191	257	33	6	2	3	172	238	40	1	-6	4	118	74	34
-1	4	2	66	85	21	4	-7	3	1026	1179	79	-8	3	3	318	162	51	2	-6	4	435	524	28
1	4	2	548	618	32	-7	-6	3	467	467	36	-6	3	3	3434	4123	93	3	-6	4	1691	1912	84
3	4	2	344	387	27	-6	-6	3	44	262	41	-5	3	3	752	822	46	4	-6	4	132	204	38
4	4	2	616	568	35	-5	-6	3	276	427	37	-4	3	3	529	558	33	4	-5	4	348	443	52
-8	5	2	361	303	50	-2	-6	3	645	655	30	-3	3	3	160	151	23	5	-5	4	580	566	44
-7	5	2	505	474	41	3	-6	3	113	94	37	-1	3	3	264	206	22	-7	-4	4	443	436	40
-6	5	2	269	357	36	4	-6	3	126	147	33	0	3	3	113	101	21	-6	-4	4	820	687	45
4	5	2	114	118	41	5	-6	3	712	399	47	1	3	3	257	231	23	-4	-4	4	88	148	43
6	5	2	226	214	37	-5	-5	3	314	358	37	2	3	3	214	207	25	-2	-4	4	1609	1770	52
7	5	2	269	326	54	-4	-5	3	150	478	42	6	3	3	1	180	84	-1	-4	4	577	548	26
-5	6	2	1099	1244	59	-3	-5	3	177	182	33												

**Fortsetzung Tabelle A.3:** Streuintensitäten der Überstruktur  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  (Probe  $\text{CeO}_{1.832}$ ).

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
4	-4	4	130	161	60	-1	6	4	24	98	38	-1	0	5	267	302	28	-6	-4	6	2073	928	49
5	-4	4	2420	1460	92	0	6	4	254	363	31	2	0	5	90	92	40	-5	-4	6	586	578	55
-8	-3	4	602	758	49	2	6	4	237	369	35	4	0	5	350	229	39	-2	-4	6	738	854	56
-5	-3	4	366	381	35	3	6	4	287	378	35	-7	1	5	474	513	69	-1	-4	6	227	261	34
-2	-3	4	64	66	30	4	6	4	196	336	38	-6	1	5	699	814	44	1	-4	6	141	266	34
2	-3	4	785	940	35	5	6	4	243	221	40	-2	1	5	2019	2050	117	2	-4	6	1640	1997	85
3	-3	4	179	166	25	-4	7	4	263	284	33	-1	1	5	2224	2201	67	-3	-3	6	258	268	36
5	-3	4	35	197	41	-1	7	4	178	431	112	1	1	5	169	144	30	-1	-3	6	198	142	32
-7	-2	4	560	498	39	0	7	4	176	224	32	2	1	5	201	302	48	2	-3	6	225	343	37
-5	-2	4	1866	2298	127	1	7	4	53	108	42	3	1	5	437	479	50	-7	-2	6	1059	759	36
-3	-2	4	285	152	22	2	7	4	168	255	41	4	1	5	886	1003	55	-6	-2	6	247	134	39
-2	-2	4	489	440	21	3	7	4	107	243	41	5	1	5	2136	2046	105	-3	-2	6	3600	4608	102
1	-2	4	76	110	23	4	7	4	285	305	47	-8	2	5	413	551	107	-2	-2	6	2260	2735	114
2	-2	4	1220	1280	49	-6	8	4	2193	2619	166	-5	2	5	262	300	34	1	-2	6	828	988	51
4	-2	4	600	613	41	-5	8	4	798	860	51	-1	2	5	113	116	39	-7	-1	6	80	335	37
5	-2	4	511	132	56	-4	8	4	770	1230	57	2	2	5	541	772	43	-6	-1	6	150	158	37
-7	-1	4	350	397	156	-3	8	4	246	319	34	3	2	5	148	164	43	-5	-1	6	481	589	46
-2	-1	4	430	426	25	-2	8	4	242	264	33	6	2	5	21	170	37	-3	-1	6	144	210	32
5	-1	4	840	799	47	-1	8	4	1400	1356	62	-7	3	5	834	812	45	1	-1	6	514	803	43
-7	0	4	1667	1788	84	0	8	4	935	1017	51	-6	3	5	8	103	47	2	-1	6	175	238	46
-6	0	4	321	380	34	3	8	4	209	348	39	-5	3	5	607	827	48	-7	0	6	201	113	46
-5	0	4	408	533	40	-6	9	4	145	152	41	-4	3	5	190	202	31	-4	0	6	704	812	43
-4	0	4	116	100	27	1	9	4	209	130	49	-3	3	5	182	210	36	-3	0	6	725	839	47
-3	0	4	117	152	25	-3	10	4	1027	1611	83	-2	3	5	280	239	34	0	0	6	2263	2473	85
-2	0	4	291	354	24	-2	10	4	1259	1410	59	2	3	5	2134	2145	77	1	0	6	2412	2941	128
0	0	4	54	66	28	-1	10	4	775	984	54	3	3	5	544	695	41	2	0	6	305	145	52
1	0	4	787	702	36	1	10	4	153	351	42	4	3	5	270	301	39	-6	1	6	263	179	47
2	0	4	172	177	51	2	10	4	1185	1336	62	5	3	5	348	585	47	-3	1	6	246	289	32
4	0	4	423	457	34	-2	12	4	528	825	51	-5	4	5	215	227	34	-2	1	6	176	156	59
5	0	4	430	595	38	-3	-8	5	555	684	44	-2	4	5	124	162	31	-1	1	6	197	132	54
-8	1	4	584	414	33	-1	-8	5	43	174	39	1	4	5	97	131	39	0	1	6	158	173	46
-7	1	4	358	341	37	1	-8	5	496	779	46	2	4	5	180	274	41	1	1	6	25	146	46
-6	1	4	241	180	34	2	-8	5	640	285	48	5	4	5	678	830	43	2	1	6	87	123	34
-5	1	4	322	364	32	-3	-7	5	2229	2081	105	-7	5	5	1734	2129	76	-7	2	6	310	231	52
-4	1	4	156	128	35	-2	-7	5	993	1235	56	-6	5	5	246	272	38	-4	2	6	501	517	37
-2	1	4	164	149	23	1	-7	5	785	811	46	-4	5	5	149	116	53	-3	2	6	319	306	46
1	1	4	52	75	24	2	-7	5	225	320	43	-1	5	5	224	185	33	0	2	6	850	968	49
7	1	4	271	244	58	-5	-6	5	726	202	64	1	5	5	401	417	46	3	2	6	543	823	69
-8	2	4	151	184	32	-4	-6	5	54	99	44	2	5	5	443	574	37	4	2	6	545	812	46
-4	2	4	3008	3400	88	0	-6	5	134	172	32	4	5	5	248	173	49	5	2	6	891	974	45
-3	2	4	1480	1498	63	1	-6	5	436	1112	55	5	5	5	584	730	37	-7	3	6	271	259	33
-2	2	4	199	234	24	-4	-5	5	1574	1619	79	-7	6	5	1097	999	56	-3	3	6	180	215	33
-1	2	4	49	80	29	-3	-5	5	1309	1223	56	-6	6	5	746	751	44	0	3	6	141	212	32
0	2	4	717	838	61	0	-5	5	2068	2476	119	-5	6	5	282	361	40	2	3	6	541	441	42
3	2	4	395	338	33	1	-5	5	1956	2331	81	-4	6	5	20	410	36	3	3	6	132	183	82
4	2	4	241	306	34	3	-5	5	35	470	42	2	6	5	112	194	36	-5	4	6	3209	4152	108
5	2	4	344	491	40	4	-5	5	277	444	44	-4	7	5	2343	2660	106	-4	4	6	1413	1583	82
-8	3	4	299	429	37	-7	-4	5	218	335	124	-3	7	5	767	944	46	-1	4	6	151	87	41
-7	3	4	324	332	37	-6	-4	5	275	224	38	0	7	5	674	989	53	0	4	6	1189	1331	108
-5	3	4	476	433	33	-2	-4	5	563	663	34	1	7	5	217	304	51	1	4	6	608	718	42
-4	3	4	537	636	36	-1	-4	5	176	187	32	2	7	5	620	750	43	2	4	6	802	637	44
-3	3	4	321	311	30	1	-4	5	2	83	34	4	7	5	109	164	41	3	4	6	391	496	40
0	3	4	200	215	25	2	-4	5	402	432	34	-5	8	5	449	481	40	-4	5	6	112	149	38
3	3	4	386	657	42	4	-4	5	532	639	46	-4	8	5	957	1185	59	-1	5	6	101	129	43
-8	4	4	362	345	57	-6	-3	5	252	128	38	-3	8	5	703	789	54	2	5	6	207	226	63
-5	4	4	242	258	34	-3	-3	5	106	107	35	0	8	5	158	192	39	3	5	6	36	167	42
-1	4	4	1668	1802	65	0	-3	5	1958	1952	67	3	8	5	132	399	84	4	5	6	98	110	48
0	4	4	1611	1625	82	3	-3	5	679	1007	51	-3	9	5	493	636	41	-6	6	6	165	190	75
1	4	4	179	197	27	4	-3	5	973	1333	64	-1	9	5	1249	1649	76	-4	6	6	80	102	46
2	4	4	271	296	33	-7	-2	5	318	210	41	0	9	5	481	553	40	-2	6	6	1198	1586	73
3	4	4	1539	859	57	-5	-2	5	236	144	44	-4	10	5	324	336	42	-1	6	6	2519	2864	93
5	4	4	504	794	47	-1	-2	5	143	160	23	-3	10	5	332	309	67	0	6	6	340	462	39
-7	5	4	628	543	40	0	-2	5	45	73	25	-1	10	5	373	491	78	1	6	6	135	201	36
-4	5	4	346	387	32	1	-2	5	326	304	42	1	10	5	68	115	50	2	6	6	24	153	48
-1	5	4	347	385	29	2	-2	5	768	664	31	-4	-7	6	794	837	40	3	6	6	1116	1319	64
0	5	4	202	303	28	-5	-1	5	3598	4296	96	-3	-7	6	8	113	50	-5	7	6	68	88	42
2	5	4	224	333	34	-4	-1	5	659	575	35	-5	-6	6	357	159	34	2	7	6	271	292	105
3	5	4	400	497	69	-3	-1	5	63	88	42	-4	-6	6	868	739	51	-5	8	6	93	124	50
6	5	4	667	890	44	0	-1	5	91	72	34	-1	-6	6	1283	1443	67	-4	8	6	236	326	40
-7	6	4	307	271	105	2	-1	5	825	970	48	-6	-5	6	656	605	36	-1	8	6	512	718	43
-5	6	4	936																				

**Fortsetzung Tabelle A.3:** *Streuintensitäten der Überstruktur Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub> (Probe CeO<sub>1.832</sub>).*

$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$	$h$	$k$	$l$	$ F_c ^2$	$ F_o ^2$	$\sigma$
-3	-6	7	509	919	45	-6	1	7	2696	2900	84	2	4	7	207	259	40	-3	0	8	816	707	49
-4	-5	7	1243	662	43	-5	1	7	786	916	88	-4	5	7	84	155	38	-2	0	8	240	281	42
-3	-5	7	123	138	41	-2	1	7	427	583	37	-2	5	7	199	127	47	-1	0	8	494	649	41
-4	-4	7	231	181	42	-6	2	7	567	500	35	0	5	7	1630	1990	190	-4	1	8	316	252	32
0	-4	7	686	1051	58	-5	2	7	285	331	64	1	5	7	1193	1561	68	-3	1	8	264	271	44
-6	-3	7	435	213	60	-4	2	7	233	355	38	2	5	7	186	275	34	0	1	8	320	473	44
-5	-3	7	888	773	38	-3	2	7	45	227	37	-3	6	7	431	365	40	-5	2	8	307	278	58
-4	-3	7	224	266	39	-2	2	7	102	224	36	0	6	7	305	353	44	-3	2	8	233	283	67
-1	-3	7	569	837	48	-1	2	7	301	336	55	-4	7	7	1055	1031	56	-1	2	8	569	821	48
0	-3	7	876	1043	56	1	2	7	225	151	53	-3	7	7	1202	1309	64	0	2	8	1728	2222	95
-4	-2	7	632	717	45	3	2	7	166	196	36	-2	7	7	170	222	38	2	2	8	949	1243	52
-3	-2	7	54	124	45	-3	3	7	3290	3755	199	-1	7	7	94	149	49	-4	3	8	322	358	37
-1	-2	7	290	221	57	-2	3	7	1936	2481	86	1	7	7	131	246	40	-1	3	8	391	341	42
-6	-1	7	197	160	49	1	3	7	629	976	56	-1	8	7	269	275	99	0	3	8	271	251	33
-5	-1	7	181	208	40	2	3	7	43	112	51	-3	-4	8	714	713	47	-1	4	8	411	402	34
-4	-1	7	338	532	40	3	3	7	311	460	36	-3	-3	8	175	199	41	0	4	8	241	233	35
-2	-1	7	117	198	55	-6	4	7	339	334	33	-2	-2	8	141	174	51	-1	5	8	73	143	39
-1	-1	7	1216	1356	64	-5	4	7	110	217	36	-3	-1	8	197	361	43						
-6	0	7	359	265	59	-3	4	7	537	708	42	-2	-1	8	121	182	42						
-1	0	7	356	549	36	1	4	7	393	325	44	-4	0	8	1814	2120	76						





# Literaturverzeichnis,

## Softwareverzeichnis

- [Ban72] Y. Ban, A.S. Nowick: National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of 5th Materials Research Symposium, July 1972, p. 353
- [BAP90] Th.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.): *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, Vol. 2, ASM International, Ohio (1990, 1992)
- [Bev55] D.J.M. Bevan: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 49 (1955)
- [Bev64] D.J.M. Bevan, J. Kordis: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509 (1964)
- [Bra60] G. Brauer, K.A. Gingerich: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 67 (1960)
- [Chi93] H.-W. Chiang, R.N. Blumenthal, R.A. Fournelle: *Sol. State Ion.*, **66**, 85 (1993)
- [Cla87] K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, R. Osborn, P.G. Schnabel: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 1109 (1987)
- [Con95] J.C. Conesa: *Surface Science* **339**, 337 (1995)
- [CRD78] J.D.H. Donnay, H.M. Ondik, A.D. Mighell (Eds.): *Crystal Data Determinative Tables*, 3rd Ed., Vol. 4, JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1978)
- [Duc88] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa: *Phys. Rev. B* **38**, 7755 (1988)
- [Gas74] M. Gasgnier, J. Ghys, G. Schiffmacher, Ch. Henry la Blanchetais, P.E. Caro, C. Boulesteix, Ch. Loier, B. Pardo: *J. Less Common Metals* **34**, 131 (1974)
- [Gre88] R.L. McGreevy, L. Pusztai: *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988)
- [Haf87] S. Haftka: *Kalorimetrische Untersuchungen am System Cer-Sauerstoff für den Bereich zwischen CeO<sub>2</sub> und CeO<sub>1.771</sub>*, Dissertation, Universität Göttingen (1987)
- [HRE94] K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander (Eds.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 18 Lanthanides/Actinides, p. 432, North-Holland, Amsterdam (1994)

- [ITC87] Th. Hahn (Ed.): *International Tables for Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1987)
- [Kna91] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann (Eds.): *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [Kna85] P. Knappe, L. Eyring: *J. Solid State Chem.* **58**, 312 (1985)
- [Mar92] D.L. Maricle, T.E. Swarr, S. Karavolis: *Solid State Ionics* **52**, 173 (1992)
- [Mas94] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher Chemie, B.G. Teubner, Stuttgart (1994)
- [Mog94] M. Mogensen, Th. Lindegaard, U.R. Hansen: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2122 (1994)
- [Nie95] V.M. Nield, D.A. Keen, R.L. McGreevy: *Acta Cryst.* **A51**, 763 (1995)
- [ORTEP] ORTEP-III, Zeichenprogramm für Kristallstrukturdarstellungen, Oak Ridge National Laboratory
- [Per94] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 773 (1994)
- [Pro97] Th. Proffen, T.R. Welberry: *Acta Cryst.* **A53**, 202 (1997)
- [Rao78] C.N.R. Rao, K.J. Rao: *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill, New York (1978)
- [Ray75a] S.P. Ray, D.E. Cox: *J. Solid State Chem.* **15**, 333 (1975)
- [Ray75b] S.P. Ray, A.S. Nowick, D.E. Cox: *J. Solid State Chem.* **15**, 344 (1975)
- [Rie92] I. Riess: *Solid State Ionics* **52**, 127 (1992)
- [Rik83] H.-M. Ricken: *Thermodynamische Untersuchungen am System  $\text{CeO}_2\text{-CeO}_{1.714}$* , Dissertation, Universität Göttingen (1983)
- [Rik84] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess: *J. Solid State Chem.* **54**, 89 (1984)
- [Sch91] E. Schweda, D.J.M. Bevan, L. Eyring: *J. Solid State Chem.* **90**, 109 (1991)
- [Sea92] V.F. Sears: *Neutron News* **3/3**, 26 (1992)
- [SHELX] SHELX-97, Strukturbestimmungs- und -verfeinerungsprogramm, © G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
- [Sim76] J.R. Sims, R.N. Blumenthal: *High Temp. Sci.* **8**, 99 (1976)
- [Ste71] B.C.H. Steele, J.M. Floyd: *Proc. Br. Ceram. Soc.* **19**, 55 (1971)
- [StR62] W.B. Pearson (Ed.): *Structure Reports* **27**, 497, Oosthoek, Utrecht (1962)
- [StR67] W.B. Pearson (Ed.): *Structure Reports* **32A**, 256, Oosthoek, Utrecht (1967)

- [Tou81] B. Touzelin: *J. Nucl. Mater.* **101**, 92 (1981)
- [Tul79] H.L. Tuller, A.S. Nowick: *J. Electrochem. Soc.* **126**, 209 (1979)
- [Ull94] H. Ullmann, K. Teske: *Solid State Phenomena* **39-40**, 107 (1994)
- [Vas94] F. Vasiliu, V. Pârvulescu, C. Sârbu: *J. Mat. Sci.* **29**, 2095 (1994)
- [Wel94] T.R. Welberry, B.D. Butler: *J. Appl. Cryst.* **27**, 205 (1994)
- [Zha93] J. Zhang, R.B. von Dreele, L. Eyring: *J. Solid State Chem.* **104**, 21 (1993)



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. G. Heger möchte ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen, für die vielen Diskussionen, seine stete Hilfsbereitschaft und für die sehr angenehme Zusammenarbeit danken.

Herrn Prof. Dr. G. Eckold danke ich für die freundliche Aufnahme in seine damalige Arbeitsgruppe, seine Hilfe bei der Instandsetzung der Diffraktometer, die Unterstützung bei der Probenpräparation und für zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. T. Springer danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. H. Mitlacher möchte ich für seine große Hilfe bei experimentellen Problemen aller Art und für seine hervorragende Arbeit bei der Entwicklung des Diffraktometer-Probenofens danken.

Herrn Dr. F. Güthoff danke ich für die gute Zusammenarbeit und seine Hilfe, insbesondere bei den Messungen am UNIDAS.

Herrn Dr. W. Schweika und Herrn Dipl.-Phys. T. Reif sei für ihre Hilfe bei den Messungen am DNS gedankt.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des IFF, FZ Jülich, danke ich für die präzise Fertigung des Diffraktometer-Probenofens sowie zahlreicher weiterer Teile.

Den Mitarbeitern der zentralen Werkstätten des FZ Jülich gebührt mein Dank für viele Anfertigungen, insbesondere Herrn E. Sigismund für das Verschweißen der Hochtemperaturproben mittels Elektronenstrahl.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts für Kristallografie, RWTH Aachen, sowie der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, danke ich für die Anfertigung diverser Teile.

Den Mitarbeitern des DIDO-Reaktorbetriebs danke ich für die Bereitstellung der Neutronen.

Frau Dr. J.S. Becker, Frau Y. Schmitz und Frau Dr. U. Seelig (ZCH) sei für die Durchführung der Spurenanalyse gedankt.

Herrn Prof. Dr. W. Aßmus, Physikalisches Institut der Universität Frankfurt, danke ich für die Herstellung des  $\text{CeO}_2$ -Einkristalls.

Herrn Prof. Dr. I. Riess danke ich für sein Interesse an der Arbeit und für zahlreiche Anregungen.

Ebenso möchte ich allen Mitarbeitern der Institute in Jülich, Aachen und Göttingen danken, die meine Arbeit unterstützten, insbesondere Dipl.-Min. J. Windgasse, Dipl.-Phys. M. Meven und O. Wenzel.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während dieser Arbeit unterstützten und Anja.